

Molekulare Anisotropie und Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Poly(ethylen-terephthalat)s

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Thorsten Thalmann
aus Bremerhaven

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
06. Februar 2004

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1997 bis Juni 2003 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Mayer

Referent: Prof. Dr. Jürgen Fuhrmann

Co-Referent: Prof. Dr. Wilhelm Oppermann

Danksagungen

Mein Dank gilt Herrn Professor Jürgen Fuhrmann, für seine freundliche, diplomatische und zuversichtliche Art und für seine stete Bereitschaft zum wissenschaftlichen Gespräch.

Mein Dank gilt Herrn Professor Wilhelm Oppermann für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein Dank gilt Dr. Klaus Weber, für die zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen bei der Realisierung dieser Arbeit und für viel Spaß.

Mein Dank gilt allen jetzigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen sowie den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Institut für Physikalische Chemie, für zahllose Tips, Tricks, Anregungen, helfende Hände und ein tolles Miteinander.

Mein Dank gilt Frau Antje Grebe, für großartige Hilfestellungen bei lästigen und angenehmen Routinearbeiten.

Mein Dank gilt Herrn Paul Werner und den Mitarbeitern unter seiner Leitung, hier speziell Herrn Andre Koch, für die phantastische Arbeit bei der Umsetzung meiner technischen Vorstellungen.

Mein Dank gilt Dr. Volker Dehnke und Dr. Martin Jürgens, ohne viel dazu sagen zu wollen.

Mein Dank gilt meiner Freundin, Martina von Fintel, die mir in vielen nachdenklichen Stunden beistand und mir in allen Phasen der Arbeit stets neue Energie verlieh und viel Freude schenkte.

Mein Dank gilt meinen Eltern, Marion und Hans-Bernhard Thalmann, die durch ihren Optimismus, ihre Beharrlichkeit und ihre Zuversicht einen maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit haben.

Mein Dank gilt meinem inneren Schweinehund: Ich habe gewonnen! - steh' jetzt wieder auf...

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	4
2.1	Polarisierte Fluoreszenzspektroskopie	4
2.1.1	Stationäre Fluoreszenzparameter und Fluoreszenzpolarisation	4
2.1.2	Orientierungsverteilungsfunktion, orientation distribution function (ODF)	6
2.1.3	Verknüpfung von Momenten der ODF mit den polarisierten Fluoreszenzintensitäten	7
2.1.4	Mögliche Fehlerquellen in der Intensitätsbestimmung	9
2.2	Grundlagen der Spannungs-Dehnungs-Messung	9
2.2.1	Spannung, „stress“, Dehnung, „strain“ und Verstreckgrad	9
2.2.2	Ursachen der Kraft am PET	10
3	Kenntnisstand	12
3.1	Aufbau des PET	12
3.2	Eigenfluoreszenz des PET	12
3.3	Uniaxiale Deformation des PET	13
3.4	Biaxiale Deformation des PET	13
3.5	Interpretation des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens	14
4	Messaufbau und Messdurchführung	16
4.1	Polarisierte Fluoreszenz-Spektroskopie	16
4.2	Verstreckung	17
4.3	Kraftmessung	17
4.4	Messung des Kluppenabstands	18
4.5	Kammerheizung	18
4.6	Probenmaterial	19
4.7	Durchführung	19
4.7.1	Verstreckrate und Verstreckgeschwindigkeit	19
4.7.2	Spannen der Folie	20
5	Modellierung der Orientierung des PET	22
5.1	Eingesetzte Modelle	22
5.2	Netzkettenmodell	22
6	Ergebnisse der Erstverstreckung	25
6.1	Orientierungsverhalten bei der Erstverstreckung	25
6.2	Kraft-Dehnungs-Verhalten bei der Erstverstreckung	26
6.3	Vergleich der Phänomene bei Kraft- und Orientierungskurven	28
6.4	Beobachtung von Relaxation am PET	28
6.4.1	Einfluss der Dehnung auf Kraft und Orientierung	28
6.4.2	Relaxation nach geringer Deformation	32
6.4.3	Relaxation bei höheren Verstreckgraden	35
6.5	Überprüfung des Einfrierens	36

7	Ergebnisse der Nachverstreckung	38
7.1	Erläuterungen zur Nachverstreckung	38
7.2	Besonderheit des pseudoisotropen Punktes	38
7.3	Beschreibung der Umorientierung	38
7.4	Orientierungsverhalten bei der Nachverstreckung	39
7.4.1	Analyse der Kurvengestalt in Bezug auf die Verstreckparameter	40
7.4.2	Lage eines lokalen Maximums	41
7.5	Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei der Nachverstreckung	43
8	Dickenmessung mittels der Fluoreszenzgesamtintensität	44
8.1	Schematische Dickenentwicklung der Folie	44
8.2	Berechnung der Foliendicke aus der Fluoreszenz-Gesamtintensität	45
8.2.1	Vorgehen	45
8.2.2	Beurteilung der Annahme	45
8.3	Überprüfung der volumenkonstanten Verstreckung	46
9	Überlagerung von Orientierungsverläufen	48
9.1	Überlagerung der Orientierungsverläufe durch Stauchung der λ -Achse	48
9.2	Mathematische Durchführung der Überlagerung	49
9.3	Ergebnisse der Überlagerung	50
10	Anwendung der Orientierungsmodelle	52
10.1	Modellierung der $\langle P_2 \rangle$ -Verläufe durch Kristallit- und Segmentorientierungsmodell	52
10.2	Auswertung der Modellierung	53
10.2.1	Ergebnisse der Erstverstreckung	53
10.2.2	Ergebnisse der Nachverstreckung	54
10.3	Überlagerung der Orientierungskurven und der Modelle	55
10.4	Ergebnisse der Überlagerung	56
10.4.1	Einfluss der Erstverstreckung auf die Lage von LambdaShift und LambdaStauch	56
10.4.1.1	LambdaShift	56
10.4.1.2	LambdaStauch	57
10.4.2	Korrelation von LambdaShift und LambdaStauch mit Daten der Modellanpassung	58
11	Synergie von Kraft- und Orientierungsinformationen	61
12	Interpretationsversuch für den Spannungsverlauf	65
12.1	Feststellung der Fakten	65
12.2	Interpretation der Daten	66
13	Zusammenfassung	67
Anhang I: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Nachverstreckung		68
Anhang II: Literaturnachweis		74

1 *Einleitung*

Poly(ethylenterephthalat), im Folgenden kurz als PET bezeichnet, ist ein Polymer, welches durch seine werkstofflichen Eigenschaften eine hohe Einsatzmöglichkeit für verschiedenste Anwendungen bietet. Durch geeignete Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen sind die mechanischen, elektrischen, membranrelevanten und optischen Eigenschaften in einem großen Bereich variierbar.

Für eine Vielzahl der Anwendungen ist die Dehnung und Temperaturbehandlung z.B. einer Folie eigenschaftsbestimmend. Hierdurch werden Orientierung der Polymerketten und Kristallinitätsgrad gezielt beeinflusst, um die gewünschten Eigenschaften des Netzwerkes zu erzielen.

Um die Orientierungsvorgänge während der Deformation in Echtzeit beobachten zu können, hat sich die polarisierte Fluoreszenzspektroskopie bewährt. Mit Hilfe der intrinsischen Dimerfluoreszenz, die den nichtkristallinen Bereichen des PET entstammt, kann während der Dehnung der Hermanschen Orientierungsparameter $\langle P_2 \rangle$ ermittelt werden. Mit ihrer Kenntnis kann die Orientierungsverteilung des Polymeren als Überlagerung der Vorgänge in den nichtkristallinen und den kristallinen Bereichen aufgezeichnet werden.

Bei der sequentiellen biaxialen Verstreckung wird eine erstverstreckte Folie senkrecht zur vorherigen Dehnrichtung nachverstreckt. Interessant ist, wann die durch die Erstverstreckung eingebrachte Vorzugsorientierung durch eine neue, durch die Nachverstreckung hervorgerufene Vorzugsorientierung ersetzt wird. Am Wendepunkt zwischen den beiden Vorzugsorientierungen, am sog. pseudoisotropen Punkt, ist eine in der Folienebene isotrope Folie zu erwarten. Es ist zu prüfen, ob nach diesem Wendepunkt die weitere Verstreckung mit den Modellen einer Erstverstreckung beschreibbar ist und ob aus eventuell vorliegenden Abweichungen vom idealen Erstverstreckungs-Verhalten die Vorgeschichte der Folie ermittelt werden kann.

Während die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung die molekularen Vorgänge der Folie erfasst, werden durch Messung der Kraft, die zum Dehnen der Folie erforderlich ist, makroskopische Eigenschaften ermittelt. Durch Umrechnung der Dehnkraft in die Spannung ist die Interpretation mit gängigen Modellen möglich.

Durch die gleichzeitige Messung von Kraft und Orientierung während der Verstreckung ist es möglich, beide Messsignale miteinander in Beziehung zu setzen, um hierüber zusätzliche Informationen über das Verstreckverhalten zu bekommen.

2 Grundlagen

2.1 Polarisierte Fluoreszenzspektroskopie

2.1.1 Stationäre Fluoreszenzparameter und Fluoreszenzpolarisation

Die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie mit polarisiertem Licht sind in der Literatur^{[1][2]} bereits ausführlich dargestellt worden, daher erfolgt hier nur eine Zusammenfassung:

Durch Absorption von Photonen gelangen Moleküle vom elektronischen Grundzustand i („initial“, S_0) in den elektronisch angeregten Zustand f („final“, S_n mit $n \geq 1$) bzw. ein vibronisches Niveau hiervon. Emission (im Allgemeinen) vom niedrigsten Schwingungsniveau in den Grundzustand wiederum liefert eine Fluoreszenzintensität F (elektronische Quantenzahl n , Schwingungsquantenzahl v).

Die Wahrscheinlichkeit für einen elektrischen, dipol-induzierten Übergang ist bei Polarisierung des E-Vektors der Lichtwelle in Richtung von \vec{P} und unter Vernachlässigung von magnetischen Dipol- und elektrische Quadrupolübergängen proportional zu $(\vec{M}_0 \cdot \vec{P})^2$, mit dem Übergangsmoment

$$(1) \quad \vec{M}_{fi} = \langle \Phi_{n,v}^f | \hat{M} | \Phi_{n,v}^i \rangle$$

mit \hat{M} als elektrischem Dipolübergangsoperator, \vec{M}_0 als Absorptionsübergangsmoment und Φ als Gesamtwellenfunktion.

Die Born-Oppenheimer-Näherung der Separierbarkeit von elektronischer Wellenfunktion Φ_{el} und Schwingungswellenfunktion Θ_{vib} führt zu:

$$(2) \quad \vec{M}_{fi} = \langle \Phi_{el}^f | \hat{M} | \Phi_{el}^i \rangle \langle \Phi_{vib}^f | \Phi_{vib}^i \rangle$$

woraus sich die Spin- und Symmetriestriktionen des Übergangs von $i \rightarrow f$ ergeben: \vec{M}_{fi} ist dann ungleich Null (Übergang ist symmetriee erlaubt), wenn die Spinmultiplizität erhalten bleibt (Fluoreszenz) und das direkte Produkt der Darstellungen der Wellenfunktionen totalsymmetrisch ist.

Die Wahrscheinlichkeit der Emission des Photons entlang dem Übergangsmoment \vec{M}_{fi} , das einen Winkel ε mit dem Absorptionsübergangsmoment \vec{M}_0 einschliesst ($\varepsilon=0$ bei parallelem Übergang) nach Durchtritt durch den Analysator \vec{A} ist proportional $(\vec{M} \cdot \vec{A})^2$. Die beobachtete Gesamtintensität F ist dann (mit der instrumentellen Konstante K , in der z.B. die Anregungslichtintensität und die Fluorophorquantenausbeute enthalten sind):

$$(3) \quad F = K \cdot \cos^2(\angle \vec{M}_0 \cdot \vec{P}) \cdot \cos^2(\angle \vec{M} \cdot \vec{A})$$

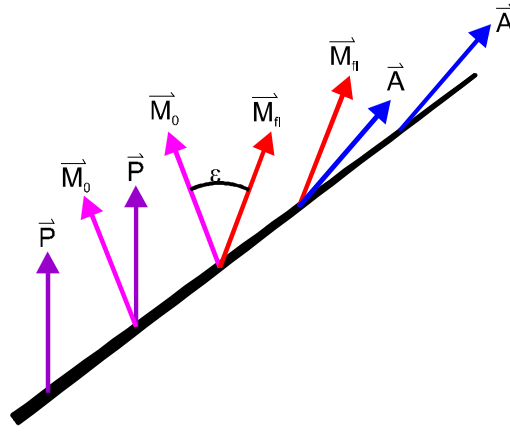


Abbildung 1: Schematische Darstellung der zur Beschreibung der polarisierten Fluoreszenz benötigten Übergangsmomente

Durch den Polarisator \vec{P} und den Analysator \vec{A} sind zwei Einheitsvektoren im Laborkoordinatensystem 0-XYZ definiert. Die Vektoren \vec{M}_0 und \vec{M} definieren zwei Einheitsvektoren im molekülfesten Koordinatensystem 0-UVW.

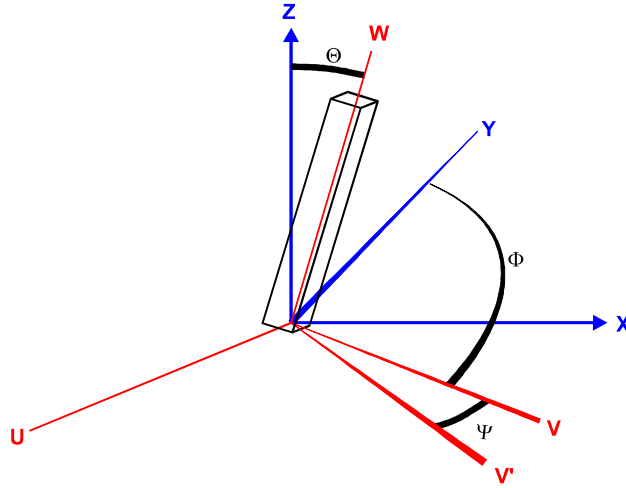


Abbildung 2: Projektion des Probenkoordinatensystems 0-UVW in das Laborkoordinatensystem 0-XYZ unter Verwendung der Euler-Darstellung

Mit einer Transformationsmatrix T_{ij} können sie unter Bildung der Eulerwinkel Θ , Φ und Ψ aufeinander abgebildet werden, d.h.:

$$(4) \quad \cos^2(\angle \vec{M}_0 \cdot \vec{P}) = (\vec{M}_{0,i} \cdot T_{ij} \cdot \vec{P}_j)^2$$

bzw.

$$(5) \quad \cos^2(\angle \vec{M}_j \cdot \vec{P}) = (\vec{A}_j \cdot T'_{ij} \cdot \vec{M}_j)^2$$

mit T'_{ij} als transponierter Matrix von T_{ij} und \vec{A}_j als der Matrixform des Einheitsvektors \vec{A} parallel zur Durchlassrichtung des Analysators. Daraus ergibt sich für die Fluoreszenzgesamtintensität

$$(6) \quad F = K (\vec{M}_{0,i} T_{ij} \vec{P}_j)^2 (\vec{A}_p T'_{pq} \vec{M}_q)^2$$

bzw.

$$(7) \quad F = K \langle M_{o,i} M_{o,l} M_q M_t \rangle \langle T_{ij} T_{lm} T_{pq} T_{st} \rangle \langle P_j P_m A_p A_s \rangle$$

oder

$$(8) \quad F = KF_{jmps} P_j P_m A_p A_s$$

mit

$$(9) \quad F_{jmps} = K \langle M_{o,i} M_{o,l} M_q M_t \rangle \langle T_{ij} T_{lm} T_{pq} T_{st} \rangle$$

Die 36 unabhängigen Komponenten des Tensors 4. Stufe F_{jmps} enthalten somit Informationen über die Orientierungsverteilung der Moleküle. Jede einzelne Komponente ist ein Produkt zweier Terme. Während $\langle M_{o,i} M_{o,l} M_q M_t \rangle$ nur von den Moleküleigenschaften des Fluorophors abhängt, enthält $\langle T_{ij} T_{lm} T_{pq} T_{st} \rangle$ die Eulerwinkel gemittelt über die Orientierungsverteilung.

Symmetrieeinschränkungen und vereinfachende Annahmen^{[3][4]} über das Fluoreszenzmolekül lassen es zu, die 36 Komponenten erheblich zu reduzieren. Für den Fall eines isotropen, zufallsverteilten Ensembles von Molekülen gibt es nur noch zwei unabhängige Komponenten F_{jjjj} und F_{jjpp} .

$$(10) \quad F_{VV} = F_{jjj} = F_{2222} = F_{1111}$$

$$(11) \quad F_{VH} = F_{jjpp} = F_{1122} = F_{2211}$$

V und H geben hierbei die Stellungen des Polarisators bzw. des Analysators an (V=vertikal, H=horizontal). Für die Grundanisotropie r_0 ergibt sich:

$$(12) \quad r_0 = \frac{(F_{VV} \cdot F_{VH})}{(F_{VV} + 2F_{VH})} = \frac{1}{5} (3 \cos^2 \varepsilon - 1)$$

Bewegt sich der Fluorophor im angeregten Zustand nicht, so definieren die zwei Komponenten F_{VV} und F_{VH} den vollständigen Fluoreszenztensor.

2.1.2 Orientierungsverteilungsfunktion, orientation distribution function (ODF)

Um die Orientierung einer strukturellen Einheit zu charakterisieren, ist es ausreichend, wenn die Eulerschen Winkel des Koordinatensystems der strukturellen Einheit bezüglich eines Labor- oder Probenkoordinatensystem bekannt sind; hierbei sind Θ und Ψ der Polar- bzw. der Azimutalwinkel einer Achse des Koordinatensystems der strukturellen Einheit und Φ der Rotationswinkel um diese Achse. Bei Betrachtung eines Ensembles von strukturellen Einheiten kann die Orientierungsverteilung dieser Einheiten über die ODF $N(\xi = \cos \theta, \psi, \phi)$ beschrieben werden. Wird eine zunächst isotrope Probe in einer Richtung verstreckt, so wird die Symmetrie um die Verstreckrichtung beibehalten und die Verteilungsfunktion wird unabhängig von ψ : $N(\xi = \cos \theta, \phi)$

Die Orientierungsverteilungsfunktion kann in einer Reihe von assoziierten Legendre-Polynomen entwickelt werden^{[5][6]}:

$$(13) \quad N(\xi, \psi, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l v_{lmn} Z_{lmn}(\xi) e^{-im\psi} e^{-in\phi}$$

Hierbei sind $Z_{lmn}(\xi)$ die normierten, assoziierten Legendre-Polynome. Die Koeffizienten v_{lmn} sind gegeben durch:

$$(14) \quad \nu_{lmn} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 N(\xi, \psi, \phi) Z_{lmn}(\xi) e^{im\psi} e^{in\phi} d\xi d\psi d\phi$$

Für die Verteilungsfunktion $N(\xi, \psi, \phi)$ gilt die Normierungsbedingung:

$$(15) \quad \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 N(\xi, \psi, \phi) \sin \theta d\theta d\psi d\phi = 1$$

Die Verteilungsfunktion $N(\xi, \psi, \phi) \sin \theta d\theta d\psi d\phi$ ist hierbei die Wahrscheinlichkeit, eine strukturelle Einheit in dem Winkelbereich von $d\theta$, $d\psi$ und $d\phi$ aufzufinden. $N(\xi, \psi, \phi)$ ist in jedem Fall größer oder gleich Null; im Falle einer isotropen Verteilung gilt $N(\xi, \psi, \phi) = 1/(8\pi^2)$

Im Falle von biaxialer Symmetrie kann die Verteilungsfunktion auch geschrieben werden in der Form^[7]:

$$(16) \quad N(\xi, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_{lm} S_{lm}(\xi, \phi)$$

wobei l und m gerade, ganze Zahlen sind. S_{lm} ist hierbei gegeben durch:

$$(17) \quad S_{lm}(\xi, \phi) = N_{lm} P_{lm}(\xi) \cos(m\phi)$$

Die Koeffizienten B_{lm} ergeben sich in einem kartesischen Koordinatensystem, dessen Einheitsvektoren parallel der Kanten des Probenkörpers liegen, zu:

$$(18) \quad B_{00} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$(19) \quad B_{20} = \frac{\sqrt{\frac{5}{2\pi}}}{2} (2 - 3(\langle W^2 \rangle + \langle U^2 \rangle))$$

$$(20) \quad B_{22} = \sqrt{\frac{15}{2\pi}} (\langle W^2 \rangle - \langle U^2 \rangle)$$

$$(21) \quad B_{40} = \frac{3}{8} \sqrt{2\pi} (8 - 40(\langle W^2 \rangle + \langle U^2 \rangle) + 35(\langle W^4 \rangle + 2\langle W^2 U^2 \rangle + \langle U^4 \rangle))$$

$$(22) \quad B_{42} = 3 \frac{\sqrt{\frac{5}{2\pi}}}{4} (6(\langle U^2 \rangle - \langle W^2 \rangle) + 7(\langle W^4 \rangle - \langle U^4 \rangle))$$

$$(23) \quad B_{44} = 3 \frac{\sqrt{\frac{35}{2\pi}}}{8} (\langle W^4 \rangle - 6\langle W^2 U^2 \rangle + \langle U^4 \rangle)$$

Siehe hierzu Abbildung 2.

2.1.3 Verknüpfung von Momenten der ODF mit den polarisierten Fluoreszenzintensitäten

Die Koeffizienten B_{lm} sind für $l=2$ u.a. mit IR- oder UV-Absorption korreliert, aber auch mit den Fluoreszenzintensitäten; hier sind weiterhin die Koeffizienten für den Fall $l=4$ verbunden:

$$(24) \quad I_{ij} = \langle x_i^2 x_j^2 \rangle$$

Gemessene Intensitäten sind mit I , auf die Gesamtintensität normierte Intensitäten mit i gekennzeichnet.

Unter der Voraussetzung bestimmter Randbedingungen können nun aus den Fluoreszenzintensitäten I_{ij} einige Momente der ODF berechnet werden.

Für die biaxiale Symmetrie wurde durch Lapersonne et al.^[8] die Verknüpfung der Fluoreszenzintensität mit fünf Momenten der ODF gezeigt.

Die für diese Arbeit relevante Verknüpfung ist die folgende:

$$(25) \quad \begin{aligned} \langle P_{200} \rangle &= \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle; \\ -\frac{1}{2} &\leq \langle P_{200} \rangle < 1 \end{aligned}$$

Die anderen Verknüpfungen können bei Weber^[9] nachgeschlagen werden. Im Winkel θ sind Informationen über die bevorzugte Orientierung entlang der Maschinenrichtung enthalten.

Lapersonne et al.^[8] berechneten die Orientierungsparameter aus den normierten, polarisierten Fluoreszenzintensitäten (Matrix i) mit Hilfe zweier Matrizen zu:

$$(26) \quad \langle P_{lmn} \rangle = M'' \times M'^{-1} \times i$$

Diese Gleichung kann kompakter gefasst werden zu:

$$(27) \quad \langle P_{lmn} \rangle = R \times i$$

und ist bei Weber^[9] ausgeschrieben nachzulesen. In der Ausformulierung enthalten ist

$$(28) \quad a = \sqrt{\frac{5}{2}} r_0,$$

worin eine mögliche Delokalisierung zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsübergangsmoment enthalten ist.

Für $r_0=0,4$ (also $\varepsilon=0$) liefern die Matrixgleichungen die Berechnung für den Fall ohne elektronischer Delokalisation zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsmoment. Diese kann auf die Intensitäten, wie sie von Desper und Kimura^[7] und Kimura et al.^[10] veröffentlicht worden sind, zurückgeführt werden. Für uniaxiale Symmetrie sowohl der fluoreszierenden Einheiten (sich orientierenden, strukturellen Einheiten) als auch der Probe und dem Fall einer isotropen Probe kann schließlich erhalten werden:

$$(29) \quad i_{ij} = \frac{1}{15} \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

Beim Vergleich der Veröffentlichungen ist auf die richtige Zuordnung der Indices zu achten.

Im uniaxialen Zugversuch gilt für die Fluoreszenzgesamtintensität

$$(30) \quad K = k \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d \cdot Q$$

mit k als instrumentelle Konstante, ε die optische Dichte und Q die Quantenausbeute. Sie kann über nachfolgende Gleichung bestimmt werden^[4]:

$$(31) \quad K = \frac{1}{(3 - 2p_m + p_m^2)} [(3 - 2p_m)I_{11} + 8I_{22} + 4(3 - p_m)I_{12}]$$

mit p_m als

$$(32) \quad p_m = \frac{2 - \sqrt{10r_0}}{3}$$

Die Gesamtintensität wird im Folgenden u.a. zur Berechnung der Foliendicke herangezogen.

Zur Berechnung des Orientierungsparameters $\langle P_2 \rangle$ wird eine von Hennecke^[11] ^[12] vorgeschlagene und anschließend auch von anderen Autoren genutzte Methode angewandt. Die Gesamtintensität K ergibt sich hierbei nach Formel [31]. Der Orientierungsparameter $\langle P_2 \rangle$ ergibt sich hierbei über die Mittelwerte $\langle \cos^4 \theta \rangle$ und $\langle \cos^2 \theta \rangle$, welche wiederum aus den gemessenen Intensitäten I_{11} , I_{22} und I_{12} berechnet werden:

$$(33) \quad \langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{\frac{(12 - 10p_m)I_{11}}{K} + \frac{16p_m I_{22}}{K} - p_m(6 - 7p_m + 3p_m^2)}{(2 - 3p_m)^2(3 - p_m)}$$

$$(34) \quad \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \langle \cos^4 \theta \rangle - \frac{\frac{4p_m I_{11}}{K} + \frac{16(1 - p_m)I_{22}}{K} - 4p_m(1 - p_m)}{(2 - 3p_m)^2(3 - p_m)}$$

2.1.4 Mögliche Fehlerquellen in der Intensitätsbestimmung

Weber hat mögliche Fehlerquellen und ihren Einfluss ausführlich dargestellt^[9]. Fehlerquellen sind u.a. Fehler durch Doppelbrechung. Hier ist eine Korrektur nicht notwendig, wenn in den Hauptachsen der Indikatrix gemessen wird. Bei den uniaxial verstreckten Proben gilt diese Voraussetzung^[13]^[14] für die gemessenen Intensitäten.

Lineardichroismus tritt bei der Absorption nicht auf, da sowohl Folienstärke als auch Fluorophorkonzentration in den verwendeten Folien ausreichend klein sind.

Streuungsdepolarisation wurde bei uniaxial orientierten Folien beobachtet^[15] und sollte durch Korrekturfaktoren eliminiert werden. Die verwendete Folie ist jedoch nicht getrübt^[33], sodass diese Korrektur nicht notwendig ist.

2.2 Grundlagen der Spannungs-Dehnungs-Messung

2.2.1 Spannung, „stress“, Dehnung, „strain“ und Verstreckgrad

Die Kraft, die ein Werkstoff einer Deformation entgegensetzt, ist als Maß nicht vergleichbar. Sie muss zunächst in eine vergleichbare Größe umgerechnet werden, die Form und Maße des Probekörpers ausschließt.

Die Kraft wird durch Normierung auf die Querschnittsfläche in die Spannung überführt.

$$(35) \quad \sigma = \frac{F}{A}; \quad [\sigma] = Pa$$

$F = \text{Kraft [N]}$

$A = \text{Wirkläche oder Querschnittsfläche [m}^2\text{]}$

Im Falle der uniaxialen Dehnung ergibt sich

$$(36) \quad \sigma_{11} = \frac{F_{\text{Zug}}}{B_0 \cdot D_0} = \frac{F_{\text{Zug}}}{A_0}$$

F_{Zug} = Zugkraft [N]

B_0, D_0 = Breite bzw. Dicke des undeformierten Probekörpers

Die Dehnung stellt den aktuellen Längenzustand einer Probe in ein Verhältnis zur Anfangslänge zu Beginn der Deformation. Es finden sich einige gebräuchliche Dehnungsmaße in der Literatur:

wahre Dehnung (true strain)

$$(37) \quad \varepsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

technische Dehnung

$$(38) \quad e = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L_0} = \frac{1}{L_0} \int_{L_0}^L dL = \frac{L - L_0}{L_0}$$

Lagrange-Dehnung

$$(39) \quad \varepsilon_L = \frac{L^2 - L_0^2}{2L_0^2} = \frac{\delta}{L_0} + \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{L_0^2}$$

Logarithmische Dehnung

$$(40) \quad \varepsilon_{\log} = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \log \frac{L}{L_0} = \frac{\delta}{L_0} - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{L_0^2}$$

mit $\delta = L - L_0$.^[16]

Aus der technischen Dehnung (38) kann als weitere übliche Größe der in dieser Arbeit verwendete Verstreckgrad abgeleitet werden:

$$(41) \quad \lambda = e + 1 = \frac{L - L_0}{L_0} + \frac{L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0}$$

2.2.2 Ursachen der Kraft am PET

PET wird als teilkristallines Polymer generell in einen kristallinen und einen nichtkristallinen Bereich unterteilt. Die kristallinen Bereiche wirken in diesem Modell als Netzstellen in einer nichtkristallinen Matrix.

Eine makroskopische Deformation eines teilkristallinen Probenkörpers betrifft zunächst den nichtkristallinen Bereich. Durch die Deformation wird eine Orientierung der Molekülketten in Dehnungsrichtung erzwungen, was die Entropie des Systems senkt.

Es stehen dem Polymeren mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, der Deformation zu folgen: Die Polymerketten können der Deformation durch Verlängerung des End-zu-End-Vektors folgen, realisiert durch Bindungsdrehung und/oder Konformationsänderung von der cis- zur trans-Konformation.

Sind die Molekülketten in den nichtkristallinen Bereichen über eine kritische Grenze hinaus orientiert, so werden die Deformationen auf die kristallinen Bereiche übertragen. Es kann zur Orientierung, z.B. durch Drehung und gegebenenfalls zur Zerstörung einiger bestehender Kristallite kommen.

Ist durch die Deformationswirkung die Konformation der Polymerkette verändert worden, so ist der hierdurch umgesetzte Teil der Deformation irreversibel. Sind kristalline Bereiche durch die Krafteinwirkung der umgebenden Matrix zerstört worden, so ist auch hier eine irreversible Änderung des Polymeraufbaus bewirkt worden. Die irreversibel veränderten Teile des Polymers stellen somit den viskosen Anteil in einem einfachen Relaxationsmodell dar.

Durch Orientierung und Parallelisierung im nichtkristallinen Bereich ist unter entsprechenden Bedingungen die Neubildung von Kristalliten durch dehnungsinduzierte Kristallisation möglich. Hierdurch wird die Orientierung durch Bildung neuer Netzstellen fixiert, es sind aber noch verbleibende Relaxationsmöglichkeiten des nichtkristallinen Anteils vorhanden. Dehnungsinduzierte Kristallisation hat ggf. einen Teil der Orientierung durch Bildung neuer Netzstellen fixiert und hat zu einer beständigen Formänderung des Probenkörpers geführt.

Die durch Bindungsdrehung ermöglichte Orientierung kann durch Rückdrehung der Bindungen zum Teil reduziert werden. Die Molekülkette kann hierbei nach Entlastung des Probenkörpers aus der Deformationsrichtung her zurückkehren oder aus nicht belasteten Richtungen im Polymeren stammen, was zur Einschnürung des Probenkörpers führt. Hierbei kann auch die Drehung von Kristalliten in Abhängigkeit von seiner umgebenden nichtkristallinen Matrix zumindest anteilig reversibel sein. Die reversiblen Anteile der Deformation stellen in einem einfachen Relaxationsmodell den elastischen Anteil dar.

3 *Kenntnisstand*

3.1 *Aufbau des PET*

PET wird als teilkristallines Polymer in einen kristallinen Anteil, in dem die Ketten in der Kristallstruktur vorliegen, und in einen nichtkristallinen Bereich, in dem die Polymerketten als Netzwerk in gauche- und trans-Konformation vorliegen. Ggf. wird ein dritter Anteil erwähnt, der die vorherigen Bereiche als Verbindungsbereich verknüpft.

3.2 *Eigenfluoreszenz des PET*

Grundlage für die Verwendung der Eigenfluoreszenz des PET bei der Bestimmung von Orientierungs- und Deformationsverhalten waren Arbeiten von Philips und Schug^[17]. Sie vermuteten als Ursache für die PET-Emission einen Triplett-Zustand oder ein schwach gebundenes Excimer. Takai et al.^[18] vermuteten ein Singulett-Excimer, Padhye und Tamhane^[19] eine Monomeremission als Ursache für die Fluoreszenz. Allen und McKellar^[20] identifizierten ein grundzustandsstabiles Dimeres zweier sandwichartig-koplanar angeordneter Terephthalat-Einheiten als möglichen Fluorophor für die intensive 390nm-Emission. Hennecke und Fuhrmann^[21] unterstützen diese Annahme durch polarisierte Fluoreszenzmessungen. Es zeigte sich eine wellenlängenunabhängige Emissionsanisotropie im Fluoreszenzspektrum, die dem theoretischen Grenzwert r_0 für isotrope Systeme nahe kommt.

Qian^{[22] - [24]} fand bei der Untersuchung konzentrierter Lösungen und amorpher Filme des PET heraus, dass in ihnen bevorzugt intermolekulare Excimerbildung auftrat, die im teilkristallinen PET zugunsten der Monomerfluoreszenz verschwand. Für eine Reihe von Polymeren, die in der Hauptkette Phenylgruppen enthalten, konnte Qian keine Excimerfluoreszenz in Polymerfilmen nachweisen, da aus sterischen Gründen eine intermolekulare Bildung der Sandwich-Konfiguration möglich war.

1987 nutzten Hennecke et al.^[25] die Eigenfluoreszenz des PET, um die uniaxiale Deformation des PET zu untersuchen. Auch Frank et al.^[26] fanden mittels der Eigenfluoreszenz an uni- und biaxial gereckten PET-Filmen eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Orientierung.

Clauss und Salem^[27] konnten bei weitergehender Untersuchung der Dimerfluoreszenz feststellen, dass die Zunahme der Fluoreszenzintensität bei höheren Verstreckgraden nicht durch erhöhte Dimer-Population, sondern durch Lichtstreuung zwischen den Kristalliten hervorgerufen wird. Sonnenschein und Roland^[28] untersuchten die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des PET-Dimeren. Sie vermuten ebenfalls, dass es sich bei der langwelligen Fluoreszenz um die bereits mehrfach beschriebene, hoch polarisierte Dimerfluoreszenz handelt. Dodge und Mattice^[29] nehmen die Existenz zweier verschiedener, grundzustandsstabiler Dimere an, wobei die Unterschiede lediglich in der Orientierung der Carbonylgruppe der überlappenden Phenylringe bestehen.

Qian et al.^[30] untersuchten die Fluoreszenzemission des PET mit Wellenlängen größer als die der Excimeremission. Sie fanden Foliendickenabhängigkeit verschiedener Fluoreszenzemissionen

bzw. deren Quotienten. Die Excimeremission und die Emissionen von 380-460nm scheinen verschiedenen Arten des angeregten Zustands zu entstammen.

Itagaki et al.^[31] stellten durch Spin-Casting Filme von PET-Lösungen her. Sie fanden eine rot verschobene Fluoreszenzemission mit Herkunft von der Phenylengruppe oder einem Phenyl-nexciplex in Wechselwirkung mit Phenyl- oder Carbonyl-Gruppen. Der beobachtete Peak bei 330nm zeigt eine Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur.

3.3 *Uniaxiale Deformation des PET*

Bisherige Untersuchungen^[32] zeigen eingehend die Eigenschaften und die Orientierung des PET bei der Deformation. Kurz^[33] hat eine umfassende Arbeit über das Orientierungsverhalten von PET bei uniaxialer Deformation erstellt.

Schon früh^[34] wurde erkannt, dass sich deformationsinvariante Kettenstücke der Polymermoleküle bei einer Verstreckung zur Verstreckachse hin orientieren und sich die Phenylringebenen parallel zur Filmoberfläche ausrichten. Die Stärke der Orientierung ist abhängig von den Verstreckbedingungen. Bei gleichen Parametern kann allgemein angenommen werden: hohe Temperaturen bewirken kleine Orientierungen, hohe Verstreckraten bewirken große Orientierung.

Wichtig für die Betrachtung ist die Aufspaltung des Polymeren in verschiedene Bereiche und die Separierung ihres Orientierungsverhaltens. Die Kristallite der kristallinen Bereiche orientieren sich höher als die Ketten in den nichtkristallinen Bereichen. In letzteren sind die trans-Konformere fast ausschließlich für die Orientierung verantwortlich^[35]. Ihr Anteil und ihre Orientierung steigt mit zunehmendem Verstreckgrad an^[36]. Ein höhere Orientierung weisen weiterhin gespannte Molekülketten (Verbindungskette, tie molecules) im Vergleich mit mobilen Ketten auf^[37].

Die räumliche Lage der orientierten Einheit beeinflusst ebenfalls das Orientierungsverhalten. Die Orientierung der trans-Sequenzen ist in Oberflächennähe größer als im Inneren des verstreckten Körpers^[36].

PET unterliegt während der Verstreckung und der damit zunehmende Parallelisierung der Molekülketten einer dehnungsinduzierten Kristallisation. Kristallisation und Indikationen einer bevorstehenden Kristallisation sind speziell durch Imai et al. untersucht worden. Sie beobachteten mittels SANS Veränderungen in der Kettenkonformation während der Induktionszeit des Kristalliten^[38]. Hierbei tritt keine Veränderung der Kristallisationstemperatur auf. Mahendrasingam et al.^[39] stellten fest, dass bei einer Dehnungsgeschwindigkeit oberhalb der Rückzugsbewegungen der Molekülketten die Kristallisation erst bei Ende der Deformation einsetzt.

3.4 *Biaxiale Deformation des PET*

Zu Beginn der Untersuchung stand die uniaxiale Deformation stark im Vordergrund. Auch eine Unterscheidung zwischen sequentieller und simultaner Verstreckung wurde nicht vorgenommen. Durch die Verwendung von PET als Verpackungsmaterial ist in den letzten Jahren jedoch eine Vielzahl an Untersuchungen zur diesen Aspekten durchgeführt worden.

Als Grundlage gilt bis dato, dass bei der Nachverstreckung die Vorzugsorientierung in Erstverstreckrichtung nun in die neue Verstreckrichtung umorientiert wird^{[40] - [53]}. Während der Nachverstreckung wird ein isotroper Zustand in Bezug auf die Folienebene bei einem bestimmten Verstreckgrad festgestellt. Die molekularen Ebenen werden durch die Nachverstreckung stärker parallel zur Folienoberfläche ausgerichtet.

Über den Zeitpunkt der größten Umorientierung gibt es mehrere Ansichten, es ist auch denkbar, dass eine kontinuierliche Umwandlung stattfindet oder sich die beiden Regionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten umlagern.

Es besteht auch die Vermutung, dass sich zunächst die Ketten der amorphen Bereiche umordnen und nach weitgehender Orientierung die Kristallite unter Drehung und partieller Zerstörung in die neue Vorzugsorientierung ausrichten.

In neueren Arbeiten ist die biaxiale Deformation des PET sehr häufig zu finden. Das Verhalten dieses Polymeren wird mit verschiedensten Messtechniken wie WAXS^{[54][55]}, IR-Spektroskopie^{[56][57]}, Analyse von Brechungsindizes^[56] Dichtemessung^[54] und unter verschiedenen Verstreckbedingungen^{[54][58][59]} und Materialeigenschaften untersucht. Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung der dehnungsinduzierten Kristallisation. Hierbei haben sich u.a. folgende neue Erkenntnisse ergeben:

Nur die Phenylringe der kristallinen Phase orientieren sich parallel zur Folienfläche. Die Kristallitlänge ist entscheidend für die Rotationsfähigkeit bei Beginn der Nachverstreckung^[56].

Durch schrittweise Nachverstreckung ist eine höhere Kristallitorientierung erreichbar, so auch durch sehr hohe Dehnungskräfte. Heißverstreckung von PET führt zu einer höheren Kristallitorientierung als durch dehnungsinduzierte Kristallisation nahe T_g hervorgerufen wird^[55].

Durch sehr schnelle Verstreckung wird der Beginn von dehnungsinduzierter Kristallisation ans Ende der Deformation verschoben^[58]. Die Kristallisation weist eine x^4 -Abhängigkeit vom Orientierungsparameter $\langle P_2 \rangle$ auf.

Die Messung der Orientierung mittels Oberflächen-Reflektionsspektroskopie ermöglicht anhand der Detektion mehrerer IR-Banden die Ermittlung der Orientierungsverteilungsfunktion in Maschinenrichtung und senkrecht hierzu^[57].

3.5 Interpretation des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens

Allgemeingültige Modelle^[60] zur Interpretation von Spannungs-Dehnungs-Verhalten teilen das Verhalten des Polymeren unter Elongation zunächst a) in elastische Anteile und b) in viskose/plastische Anteile auf. Das Grundelement für Anteil a) ist die Dehnung einer Feder nach Hooke, das Grundelement für Anteil b) das eines, sich durch ein Medium bewegendes Kolbens. Während a) nur von der Deformation anhängig ist, ist in b) zusätzlich der Einfluss der Deformationsdauer enthalten. Durch Kombination dieser beiden Grundmodelle zu einem Gesamtsystem und Wichtung der Parameter der mathematischen Beschreibung wird versucht, das SDV zu simulieren. Standard-Kombinationen der Grundelemente stellen das Voigt-Modell mit serieller Anordnung von Feder und Dämpfungsglied und das Maxwell-Modell mit paralleler Anordnung der beiden Grundelemente dar. Auch ist eine Kombination von mehreren, parallel und/oder seriell geschalteter Grundelemente bis hin zur Spektrenbildung angewandt worden, um das Spannungs-Dehnungs-Verlauf zu interpretieren. Durch geeignete Kombination ist besonders die Dehnungserholung von Polymeren gut modellierbar. Oftmals problematisch ist jedoch zum einen die richtige Wahl der Anzahl von Elementen und deren Kombination und zum anderen die Interpretation der gewonnenen Modellkonstanten und deren Übertragung auf Größen, die den Aufbau des Polymeren charakterisieren. Hier ist oftmals kein direkter Zusammenhang erkennbar, sodass die Modellgrößen als Maßzahlen zu verstehen sind.

Ein Weg zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften ist die Unterteilung des teilkristallinen Polymers in ein Grundelement für die kristalline Phase und in ein strukturelles Element für den nichtkristallinen Bereich. Ersteres ist die Einheitszelle des Polymerkristalls, das zweite ist eine Ansammlung von Polymerkettensegmenten, die nicht in den kristallinen Strukturen vorlie-

gen.^[61] ^[62]. Diese Strukturelemente haben spezifische mechanische Eigenschaften, die abhängig von der Raumrichtung sind. Sie sind daher anisotrop. Die einzelnen Strukturelemente verhalten sich wie eine hochorientierte Faser, bestehende aus diesem Grundelement und können hierüber modelliert werden^[63]^[64]. Beschreibende Werte sind hierbei das Reuss-Mittel, welches von konstanter Dehnung im Material ausgeht, sowie das Voigt-Mittel, welches konstante Spannung im Material annimmt. Sie werden durch entsprechende Kombination der Dehnungs- oder Kompressionsmodule und dem Volumenanteil im Polymer berechnet^[65]^[66]. Bei uniaxialer Deformation kann das Aggregatmodell erweitert werden, um die mechanische Anisotropie als Funktion des Dehnungsgrades zu interpretieren.

Spathis und Kontou^[67] haben ein Verfahren zur kontaktlosen Detektion der lokalen Verstreckung eines teilkristallinen Polymeren entwickelt. Durch Markierungen auf dem Probenkörper und einer Laserabtastung war es ihnen möglich, die wahre Spannung und wahre Dehnung für kleine Abschnitte der Folie zu ermitteln. Sie fanden heraus, dass aufgrund der Einschnürungen einige Abschnitte um Größenordnungen vom Spannungs-Dehnungs-Verhalten abweicht, welches über die Kluppenbewegung berechnet wird.

Chow und Van Laeken untersuchten die viskoelastische Relaxation am orientierten PET⁶⁸. Sie vermuten, dass die Relaxationszeit hauptsächlich durch die amorphen Regionen des PET bestimmt wird. Es scheint keinen Unterschied in Kristallinitätsgrad und Glasübergangstemperatur bei uniaxial und biaxial verrecktem PET zu geben.

4 Messaufbau und Messdurchführung

Der Messaufbau lässt sich in die folgenden Messgruppen aufteilen

- 1.) fluoreszenzspektroskopische Messung der Orientierung
- 2.) Kraftmessung der Dehnkraft

An der Auswertung und Steuerung der Anlage sind zwei Rechner beteiligt:

- 1.) Mess- und Auswerterechner („Messrechner“)
- 2.) Rechner zur Steuerung der Verstreckvorrichtung („Verstreckrechner“)

4.1 Polarisierte Fluoreszenz-Spektroskopie

Die folgende Abbildung zeigt den Messaufbau zur Ermittlung der Fluoreszenzintensitäten.

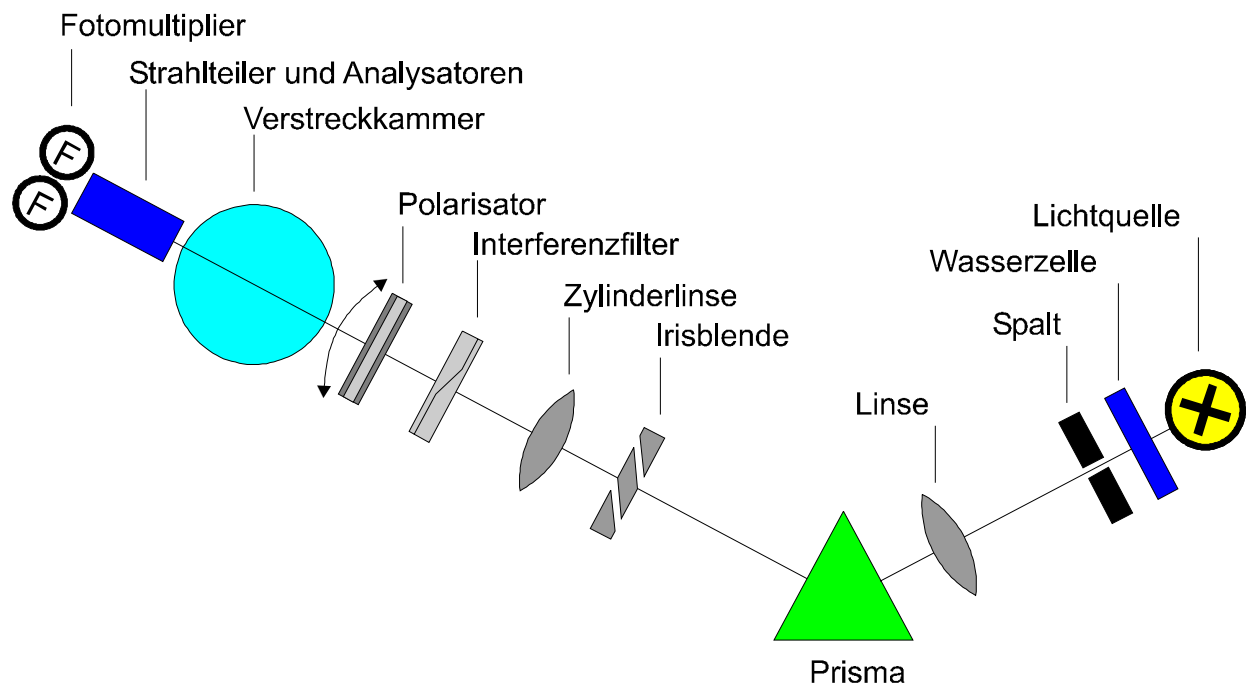


Abbildung 3: Darstellung des Messaufbaus zur Messung der polarisierten Intensitäten

Quelle der Anregungsstrahlung ist eine Quecksilber-Hochdruck-Dampflampe. Ihr Licht wird durch eine Wasserzelle von Wärmestrahlung befreit und durch einen Spalt gelenkt. Das Bild des Spaltes wird über eine Linse im Unendlichen erzeugt und über ein Prisma wellenlängenselektiert. Nach Durchstrahlen einer Zylinderlinse und einer Irisblende wird das Licht depolarisiert und durch Interferenzfilter erneut wellenlängenselektiert. Durch einen um 90° schwenkbaren Polarisor, dessen Polarisationsrichtung senkrecht und parallel zur Verstreckrichtung angeordnet werden kann, und ein Linsensystem wird der gestauchte Spalt als Punkt auf das Zentrum der zu verstreckenden Folie projiziert.

Von der aus der Folie emittierten Fluoreszenzstrahlung wird der Kegelausschnitt einer Linse in die Emissionskammer fokussiert. Ein Analysator-Strahlteiler-Element spaltet das emittierte Licht in je einen horizontal und einen vertikal polarisierten Strahl auf und lenkt die Strahlengänge auf getrennte Photomultiplier (Hamamatsu R928). Mittels Auswerte-Elektronik (EG&G Ortec) werden die polarisierten Intensitäten nach der single photon counting-Technik bestimmt und per IEEE-Bus an den Messrechner übertragen. Durch die Strahlführung können emissionsseitig zwei polarisierte Intensitäten gemessen werden; durch die Drehung des Polarisators verdoppelt sich diese Zahl auf vier polarisierte Intensitäten.

4.2 *Verstreckung*

Die Probenfolie wird in zwei Kluppen eingespannt, die in eine Spannvorrichtung eingehängt werden. Angetrieben von einem Schrittmotor werden die Kluppen auseinander- bzw. zusammengeführt. Der Schrittmotor erhält die Impulse über eine Steuerstufe, die durch den Verstreckrechner getaktet wird. Durch die Übersetzung auf die Gewindestangen der Mechanik erfolgt pro Motorschritt eine Änderung des Kluppenabstands um $6\text{ }\mu\text{m}$ ¹.

Im Laufe der automatischen Messvorbereitung übermittelt der Messrechner unmittelbar vor Messbeginn den aktuellen Kluppenabstand, die geplante Verstreckrate und den geplanten Verstreckgrad an den Verstreckrechner. Die Berechnung und Steuerung der Taktrate wird vom Verstreckrechner vorgenommen; auf Impuls des Messrechners hin startet der Verstreckrechner die Deformation der Folie.

Die Steuerung der Verstreckung, die Bedienung der Verstreckmechanik zwischen den Messungen sowie die Kommunikation zwischen Mess- und Verstreckrechner über parallele Schnittstellen wurden auf dem Verstreckrechner über eine selbst programmierte Turbo Pascal-Routine realisiert.

4.3 *Kraftmessung*

Um die Kraft aufzuzeichnen, die die Folie während ihrer Verstreckung der Deformation entgegensetzt, ist in die Verstreckmechanik ein Quarzkristall-Kraftaufnehmer (Kistler FSH 9203) integriert. Durch den auf den Quarz wirkenden Druck ändert sich dessen Kapazität, welche mittels eines Ladungsverstärker (Kistler CA 5011) in ein Spannungssignal von $\pm 10\text{ V}$ umgeformt wird. Über eine in den Messrechner integrierte 16-bit-A/D-Wandlerkarte (Adlink NuDAQ ACL-8216) wird das Spannungssignal erfasst und über die Auswertungssoftware in die Kraft zurückgerechnet.

Die Kraftmessung wird in Echtzeit während der Verstreckung durchgeführt. Es wird die auftretende Kraft der Folie in Zugrichtung gemessen.

Der Ladungsverstärker kann über den Messrechner per IEEE-Bus programmiert werden. Zur Verbesserung der Auflösung des Kraftsignals wird diese Funktion dazu genutzt, vor Messbeginn den Kraftbereich des Ladungsverstärkers an den erwarteten Kraftbereich der folgenden Messung anzupassen. Vor der Messung wird der Kraftaufnehmer auf systematisch einwirkende Kräfte normiert, d.h. der ermittelte Messwert der Kraft ist bereinigt von Gewichtskräften der Bestandteile der Mechanik wie oberer Spanndorn, Kluppen und Splinte.

Der in die Anlage integrierte Quarzkristall-Kraftsensor erfährt durch die auf ihn wirkende Zugkraft eine im Vergleich zur Gesamtdehnung vernachlässigbar geringe Dehnung. Somit wird durch die Eigendehnung des Kraftaufnehmers das Messergebnis für die Orientierungsmessung

¹ Die Angabe bezieht sich auf die Schrittmotor-Betriebsart „Halbschritt“.

durch Fluoreszenzspektroskopie nicht beeinflusst und der vom Wegaufnehmer aufgezeichnete Abstand gibt den tatsächlichen Kluppenabstand wieder. Auch die Verstreckmechanik ist aufgrund der Materialwahl und der Dimensionierung praktisch dehnfrei.

Der Kraftaufnehmer hat eine Auflösung von 0,0001 pC/N. Es wird davon ausgegangen, dass der Fehler in der Verbindung Kraftaufnehmer – Ladungsverstärker (Spezialkabel der Firma Kistler) vernachlässigbar ist.

Die Übertragung der vom Ladungsverstärker erzeugten Spannung von $\pm 10\text{V}$ wird über ein abgeschirmtes Kabel an die A/D-Wandlerkarte übertragen. Es wird davon ausgegangen, dass durch Umwelteinflüsse auf das Kabel und die Steckverbindungen eine Spannungsschwankung von $\pm 0,02\text{V} = \pm 0,2\%$ entsteht

Die ACL-8216 A/D-Wandlerkarte wird im Single-ended Modus betrieben, d.h. die eingehende Spannung wird ohne Referenzspannung als Absolutspannung interpretiert. Der zu messende Spannungsbereich der Karte beträgt $\pm 10\text{ V}$. Die Karte wird im internen Triggermodus betrieben, sodass der aktuell gemessene Spannungswert auf einen Befehl der Mess-Software hin ausgelesen wird. Die Auflösung der Karte beträgt $0,003\% = 1\text{ bit}$.

Der Spannungsbereich von $|\pm 10\text{V}| = 20\text{V}$ wird mit einer Auflösung von $16\text{bit} = 2^{16}$ analysiert. Dies entspricht einer Auflösung der Umwandlung von analogem in das digitale Format von $0,0003\text{V}$.

4.4 *Messung des Kluppenabstands*

In die Verstreckmechanik ist ein Präzisions-Linearwiderstand integriert, der zur Auswertung des Kluppenabstands genutzt wird. Durch Versorgung mit einer Hochkonstant-Spannung von 15V wird über den linearen Widerstand des Elements eine dem Abstand der Kluppen proportionale Spannung von $0\text{-}10\text{V}$ an die A/D-Wandlerkarte des Messrechners übertragen. Durch die Auswerte-Software wird mit Hilfe einer vorbereiteten Spannungs-Abstands-Kalibrierfunktion der tatsächliche Kluppenabstand bei gespannter¹ Folie berechnet. Der Kluppenabstand kann mit einer Auflösung von $0,1\text{mm}$ angegeben werden.

4.5 *Kammerheizung*

Die Folie wird in einer zweigeteilten Kammer im Umluftstrom beheizt. In der hinteren, vertikal angeordneten Kammer sind die offene Heizwendel ($220\text{V}, 300\text{W}/600\text{W}$, Spenden von Herrn Gerth, KSG Gerätetechnik GmbH, 04736 Waldheim) und das Lüfterrad montiert. In der vorderen Kammer befinden sich die Spanndorne zur Aufnahme der Kluppen, in der Wandung die Elemente für die optische Untersuchung der Folie. Beide Kammer-Röhren sind am oberen und am unteren Ende durch Kanäle miteinander verbunden. Durch das Lüfterrad wird die Luftmenge im Kammer-System umgewälzt, das Lüfterrad saugt hierbei die Luft durch die Heizwendel, bevor sie in die Probenkammer gelenkt wird. Der Temperatursensor (PT100) wird bei Schließen der Kammertür an eine Position sehr nahe der Folienmitte geschwenkt. Der Widerstand ist über eine Vierdraht-Leitung mit dem Regler (Omron E5CK-T) verbunden und wird von diesem gemessen und in die Temperatur umgerechnet. Der Regler steuert schließlich über einen PID-Algorithmus direkt die Spannung der Heizwendel. Mittels der Kalibrierfunktion des Reglers wurden die Werte für Proportional-, Integral- und Differentialteil des Reglers für das Temperaturverhalten des Systems Kammer-Heizung-Bestandteile optimiert. Durch Wendel, Umwälzung und Regler kann

¹ Die untere Kluppe ist mit etwas Spiel auf dem unteren Spanndorn befestigt. Um dieses Spiel auszugleichen, wurde die Kalibrierfunktion aufgezeichnet, während die Kluppen durch eine Feder zusammengezogen waren.

die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Die Temperatur des Luftstroms wurde mit vier Laborthermometern verglichen und Übereinstimmung festgestellt.

4.6 Probenmaterial

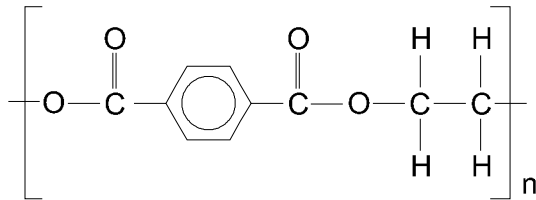


Abbildung 4: Strukturelle Einheit des PET

Die Messungen wurden an additivfreier Poly(ethylenterephthalat)-Folie des Werkes Kalle, Hoechst AG, Wiesbaden, Deutschland, durchgeführt. Die Folie hat eine mittlere Dicke von 200 μm .

Tabelle 1: Eigenschaften des Probenmaterials

Messgröße	Wert	Messtechnik
Doppelbrechung	$\Delta n \leq 7 \cdot 10^{-4}$	Zeiss Polarisationsmikroskop mit Kippkompensator [33]
Kristallinitätsgrad	$\alpha_c \approx 27\%$ $\Delta H_{\text{Folie}} \approx 33 \text{ J g}^{-1}$ $\Delta H_{100\% \text{ krist}}^* = 122,1 \text{ J g}^{-1}$	DSC-7, Perkin-Elmer [69]
Glasübergangstemperatur	$T_g \approx 75^\circ\text{C}$	DSC-7, Perkin-Elmer [70]
Grundanisotropie	$r_0^{\text{Folie}} = 0,34$ $r_{0,\text{max}}^{\text{isotrop}} = 0,40$	[9]

4.7 Durchführung

Die PET-Folie wird verstreckt. Die Messungen variieren in den Parametern Verstreckrate x , Verstrecktemperatur T und Verstreckgrad λ . Die Parameter x und T sind abhängige Größen in Bezug auf die Orientierung der Moleküle, d.h. ein hoher Wert von x wird durch einen hohen Wert von T in Bezug auf die Orientierung kompensiert. Der Wert λ ist unabhängig, sein Einfluss wirkt vornehmlich auf den Grad der Orientierung am Ende der Verstreckung; sein Einfluss wird nicht durch die anderen Parameter ausgeglichen.

4.7.1 Verstreckrate und Verstreckgeschwindigkeit

Um sowohl Erst- als auch Nachverstreckung der gleichen Deformation auszusetzen, ist ein gleiches Deformations-Zeit-Maß erforderlich. Dieses Maß ist die Verstreckrate:

$$(42) \quad x = \frac{L/L_0}{t} = \text{const}$$

Durch die Verwendung der Verstreckrate wird die Probenlänge eliminiert.

Aufgrund der verschiedenen Probenlängen bei Deformationsbeginn ergeben sich bei Erst- und Nachverstreckung nach

$$(43) \quad v = L_0 \cdot x$$

mit x als Verstreckrate und v als Verstreckgeschwindigkeit unterschiedliche Verstreckgeschwindigkeiten im Sinne von Kluppengeschwindigkeit:

Verstreckrate $x_1 [\% \text{ s}^{-1}]$	Kluppengeschwindigkeit Erstverstreckung $v_1 [\text{mm s}^{-1}]$ mit $L_{0,1}=31,3 \text{ mm}$	Kluppengeschwindigkeit Nachverstreckung $v_2 [\text{mm s}^{-1}]$ mit $L_{0,2} = 17 \text{ mm}$
0,1	0,0313	0,017
0,2	0,0626	0,034
0,3	0,0939	0,051

Tabelle 2: Umrechnung des Verstreckgrades in Kluppengeschwindigkeiten

Die Verstreckrate beträgt 0,1, 0,2 bzw. 0,3 % s⁻¹, die Temperatur 77, 80 bzw. 83°C.

Sowohl bei der uniaxialen Erstverstreckung als auch bei der senkrecht hierzu durchgeführten Nachverstreckung werden direkt bei Ende der Dehnungsphase die Probenfolien durch Öffnen der Verstreckraumtür durch einströmende kalte Raumluft gequenchet. Das Öffnen der Verstreckraumtür bedingt einen Abbruch der Messwertaufzeichnung durch einfallendes Licht und durch Abkühlen der Folie.

4.7.2 Spannen der Folie

Bei der Erstverstreckung wird die isotrope Ur-Folie mittels einer Hilfsvorrichtung in die Kluppen eingesetzt und festgezogen. Die Hilfsvorrichtung stellt eine parallele Ausrichtung der Kluppenkanten sicher und gewährleistet einen konstanten Kluppenabstand bei allen Messungen. Das System aus oberer Kluppe mit Arretierungsstift, Folie und unterer Kluppe mit Arretierungsstift wird an den oberen Dorn der Verstreckapparatur eingehängt. Bei eingehängter Folie wird der Kraftaufnehmer auf Null gesetzt. Die Dornen der Verstreckapparatur werden so weit zusammen gefahren, dass ein spannungsloser Einbau der unteren Kluppe möglich ist. Nach Schließen der Kammer wird die Folie durch die Verstrecksteuerung schrittweise bis zum Halten der Sollkraft für fünf Sekunden gespannt. Es folgt die Aufheizung. Während der Aufheizung bleibt die Folie im eingestellten Dehnungszustand. Mit Erreichen der Korrekturtemperatur wird die Folie in Bezug auf die Grundanisotropie r_0 und Orientierungsverteilungsparameter $\langle P_2 \rangle$ korrigiert. Nach Abschluss der Korrektur und Erreichen der Verstrecktemperatur wird die Verstreckung gestartet. Nach Ende der Verstreckung wird die erreichte Dehnung der Folie beibehalten, die Heizung abgestellt und die Kammertür automatisch geöffnet, sodass die Folie im erreichten Dehnungs- und Orientierungszustand durch die einströmende Raumluft abgekühlt wird.

Die für die Nachverstreckung verwendete Folie wird unter Verwendung einer Schnittform aus der erstverstreckten Folie ausgeschnitten, die beiden Verstreckrichtungen stehen senkrecht zueinander. Auch hier stellt eine Hilfsvorrichtung die parallele Ausrichtung der Kluppenkanten und

einen konstanten Kluppenabstand bei allen Messungen sicher. Das System aus oberer Kluppe mit Arretierungsstift, Folie und unterer Kluppe mit Arretierungsstift wird an den oberen Dorn der Verstreckapparatur eingehängt. Bei eingehängter Folie wird der Kraftaufnehmer auf Null gesetzt. Die Dornen der Verstreckapparatur werden so weit zusammen gefahren, dass ein spannungsloser Einbau der unteren Kluppe möglich ist. Nach Schließen der Kammer wird die Folie durch die Verstrecksteuerung schrittweise geringfügig vorgespannt. Nach jedem Schritt wird auf Einhalten der Sollkraft für fünf Sekunden geprüft. Nach Erreichen und Halten der Sollkraft beginnt die Aufheizung. Da bei der Nachverstreckung die Korrekturparameter der dazugehörigen Erstverstreckung verwendet werden, ist keine Korrektur nötig. Die Aufzeichnung aller Parameter wird schon während der Aufheizung durchgeführt. Nach Erreichen der Verstrecktemperatur wird die Folie verstreckt. Bei Ende der Verstreckung wird die Dehnung der Folie beibehalten, die Heizung abgeschaltet und die Kammertür automatisch geöffnet. Durch die einströmende Raumluft wird die Folie abgekühlt, sodass die vorliegende Orientierung beibehalten wird.

5 Modellierung der Orientierung des PET

5.1 Eingesetzte Modelle

Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung des PET liefert Orientierungsdaten, die dem nichtkristallinen Bereich des PET entstammen. Der nichtkristalline Teil ist hierbei von Kristalliten durchsetzt, wobei Molekülketten Verbindungen zwischen diesen zwei Bereichen darstellen. Der ermittelte Wert $\langle P_2 \rangle$ ergibt sich bei der Deformation also aus der Überlagerung des Orientierungsverhaltens der kristallinen und der nichtkristallinen Bereiche im Polymeren. Weber^[9] hat gezeigt, dass sowohl Erst- als auch Nachverstreckungsverhalten des PET mit Hilfe von pseudoaffinen Modellen modelliert werden können. Die Anwendbarkeit der Modelle setzt die folgenden idealisierten Annahmen voraus:

- Die zu verstreckende Probe besteht aus langen starren Stäbchen, die in ein plastisches Medium zwischen den Stäbchen eingebettet sind.
- Das plastische Medium ist homogen.
- Die Stäbchen werden im plastischen Medium schwebend gehalten, ohne selbständig ihre Lage relativ zum Medium zu verändern. Bei Bewegungen des Mediums folgen sie diesen.
- Die Stäbchen sind so weit voneinander entfernt, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen oder in ihrer Bewegung behindern.

Die grundlegende Arbeit wurde 1933 von Kratky^[71] verfasst, der die Orientierung starrer Stäbchen unter solchen Bedingungen beschrieben hat. In seiner Arbeit beschrieb er den Zusammenhang zwischen einer uniaxialen Dehnung und dem einer Querdehnung einer vororientierten Probe und dem Orientierungszustand der Stäbchen am Ende einer Nachverstreckung. Nach seinen Untersuchungen gibt es zwei wichtige Erkenntnisse. Zum Ersten weist die Nachverstreckung einen eigenen Verstreckgrad auf, und zum Zweiten gibt es einen Verstreckgrad der Nachverstreckung, bei dem eine isotrope Verteilung innerhalb der Folienebene vorliegt.

5.2 Netzkettenmodell

Kuhn und Grün^[72] haben im Jahre 1942 eine grundlegende Arbeit zur Beschreibung der Orientierungsvorgänge idealer, gaußscher Netzwerke geschaffen. Sie gehen hierbei von den folgenden Voraussetzungen für die Gültigkeit des Modells aus:

- Die Deformation der Probe ist volumengetreu. Die Dimensionen ändern sich bei der Deformation λ in z-Richtung wie folgt:

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cdot \lambda^{-1/2} \\ y &= y_0 \cdot \lambda^{-1/2} \\ z &= z_0 \cdot \lambda \end{aligned} \quad (44)$$

- Ein Molekül besteht aus einer großen Anzahl statistischer Fadenelemente.
- Die Fadenmoleküle sind durch Verhakungen und/oder Brückenbildungen miteinander verknüpft.

Bei der Verstreckung eines idealen Gumminetzwerkes werden die End-zu-End-Vektoren der Netzwerkverknüpfungen nach der Verteilungsfunktion $\omega(\cos\theta)$ orientiert^[73]. Auch das Modell für starre Stäbchen liefert dieses Ergebnis, auch wenn keine Längenänderung der Stäbchen berücksichtigt wird. Aus der Verteilungsfunktion kann der Orientierungsparameter $\langle P_2 \rangle$ erhalten werden.

$$(45) \quad \omega(\cos \theta) = \frac{\lambda_1^3}{(\lambda_1^3 - (\lambda_1^3 - 1)\cos^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}$$

Mit nicht-normierten Legende-Polynomen kann aus Formel (45) der Wert $\langle P_2 \rangle$ berechnet werden:

$$(46) \quad \langle P_2 \rangle_K = \frac{2\lambda_1^3 + 1 - 3\lambda_1^3 \frac{\arctan \sqrt{\lambda_1^3 - 1}}{\sqrt{\lambda_1^3 - 1}}}{2(\lambda_1^3 - 1)}$$

Formel (46) wird im Folgenden als Kratky-Modell bezeichnet. Auch Gaylord^[74] hat ein entsprechendes Modell aufgestellt:

$$(47) \quad \langle P_2 \rangle_G = \frac{1}{2} \left(3 \frac{\lambda_1^3}{2 + \lambda_1^3} - 1 \right)$$

Als Modell für die Segmentorientierung kann die Näherung von Treloar^[75] auf die Verteilungsfunktion (45) angewendet werden. Sie liefert den folgenden Zusammenhang für $\langle P_2 \rangle$:

$$(48) \quad \begin{aligned} \langle P_2 \rangle_{Nw} = & \frac{1}{5N} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) + \frac{1}{25N^2} \left(\lambda_1^4 + \frac{\lambda_1}{3} - \frac{4}{\lambda_1^2} \right) \\ & + \frac{1}{35N^3} \left(\lambda_1^6 + \frac{3\lambda_1^3}{5} - \frac{8}{5\lambda_1^3} \right) \end{aligned}$$

Diese Beziehung ist nur bis $\lambda = \sqrt{N}$ gültig, da von diesem Dehnungszustand alle gaußschen Ketten vollständig gestreckt sind, die bereits mit ihrem End-zu-End-Vektor in Verstreckrichtung lagen.

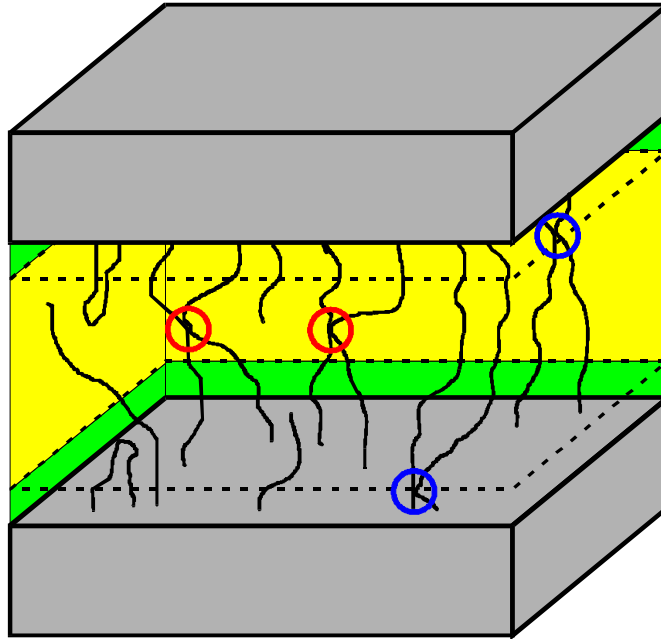


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Lage der zu unterscheidenden fluoreszenzaktiven Dimere im PET nach dem Zweiphasenmodell

Die für die Fluoreszenzemission verantwortlichen Dimere können in zwei unterscheidbaren Lagen im nichtkristallinen Zwischenmedium angeordnet sein. Während die rot markierten Dimere einen großen Abstand zur Kristallitoberfläche haben, sind die blau markierten Dimere nahe dem Kristalliten lokalisiert. Hennecke et al.^[25] teilten die Dimerorientierung in zwei Anteile aus der Kristallitorientierung bzw. der Segmentorientierung auf. Während die kristallitnahen Dimere (blau) sich dem Modell der Kristallitorientierung entsprechend verhalten, folgen die kristallitfernen Dimere (rot) dem Segmentorientierungsmodell. Geht man von einer Linearkombination der Anteile aus, so ergibt sich die gemessene Orientierung aus der Summe der beiden Anteile, verknüpft über einen Faktor x_{krist} , der den Anteil der Ketten widerspiegelt, die sich den Kristallitorientierungsmodellen entsprechend orientieren.

$$(49) \quad \langle P_2 \rangle_{\text{Gesamt}} = x_{\text{krist}} \cdot \langle P_2 \rangle_K + (1 - x_{\text{krist}}) \langle P_2 \rangle_{\text{Nw}}$$

$$(50) \quad \langle P_2 \rangle_{\text{Gesamt}} = x_{\text{krist}} \cdot \langle P_2 \rangle_G + (1 - x_{\text{krist}}) \langle P_2 \rangle_{\text{Nw}}$$

Der Anteil der nach dem Segmentorientierungsmodell orientierten Ketten berechnet sich aufgrund des Zwei-Phasen-Modells zu $x_{\text{Netzwerk}} = 1 - x_{\text{krist}}$.

6 Ergebnisse der Erstverstreckung

6.1 Orientierungsverhalten bei der Erstverstreckung

Die folgende Grafik zeigt den Verlauf von $\langle P_2 \rangle$ bei verschiedenen Verstreckbedingungen. Die einzelnen Kurven sind Mittelwertkurven aller durchgeführten Messungen, d.h. jede Kurve besteht aus mindestens vier Einzelmessungen. Jede Einzelmessung wurde bis zu einem Verstreckgrad von $\lambda=2,5$ gedehnt. Die geringer verstreckten Kurven sind mit den gezeigten Kurven im jeweiligen Ausschnitt deckungsgleich.

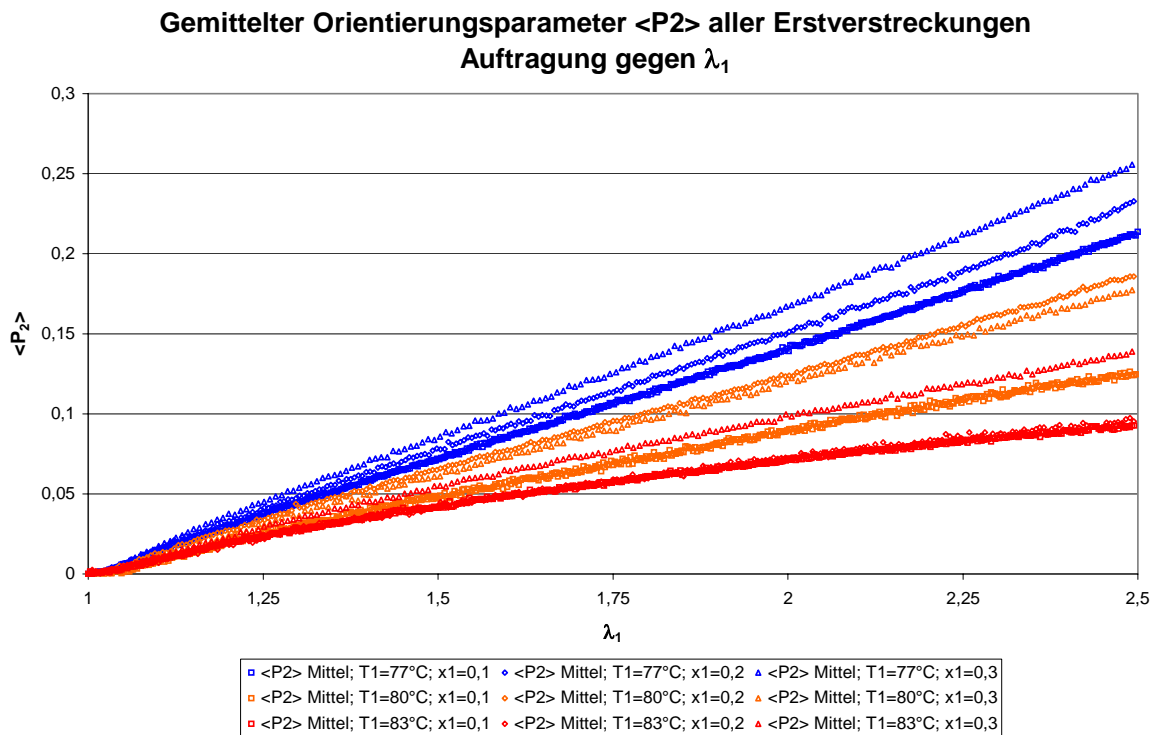


Abbildung 6: Gegenüberstellung der Orientierungskurven bei der Erstverstreckung

Es zeigt sich, dass Temperatur und Verstreckrate einen deutlichen Einfluss auf das Orientierungsverhalten des PET haben.

Verstreckungen, die bei 77°C durchgeführt worden sind, zeigen in allen Stadien der Verstreckung einen höheren $\langle P_2 \rangle$ -Wert als die Verstreckungen bei höheren Temperaturen. Bei diesen Verstreckungen ist auch zu erkennen, dass höhere Verstreckraten eine höhere Orientierung des Polymeren bewirken als langsamere Verstreckraten.

Bei den Temperaturen 80°C und 83°C ist diese Aussage nur bedingt gültig, da die Kurven 80°C , $0,2\% \text{ s}^{-1}$ und 83°C , $0,2\% \text{ s}^{-1}$ ein anderes Verhalten zeigen.

Während die wärmer verstreckten Kurven eine stetig abflachende Kurve beschreiben, ist bei den kälter verstreckten Kurven gegen Ende der Verstreckung ein Wiederanstieg der Kurve zu erkennen. Dies unterstützt die Annahme, dass zwei sich überlagernde Vorgänge bei der Orientierung des PET stattfinden.

6.2 Kraft-Dehnungs-Verhalten bei der Erstverstreckung

Als direktes Messsignal bei der Dehnung des PET wird die Kraft aufgezeichnet, die die Folie ihrer Deformation entgegensetzt. Die Kraft ist abhängig von der Temperatur und der Rate, bei der die Verstreckung durchgeführt worden ist. In der folgenden Grafik sind exemplarische Kraftkurven für die jeweiligen Verstreckparameter aufgetragen. Die gezeigten Kurven sind auf die Kraft bei Beginn der Verstreckung normiert.

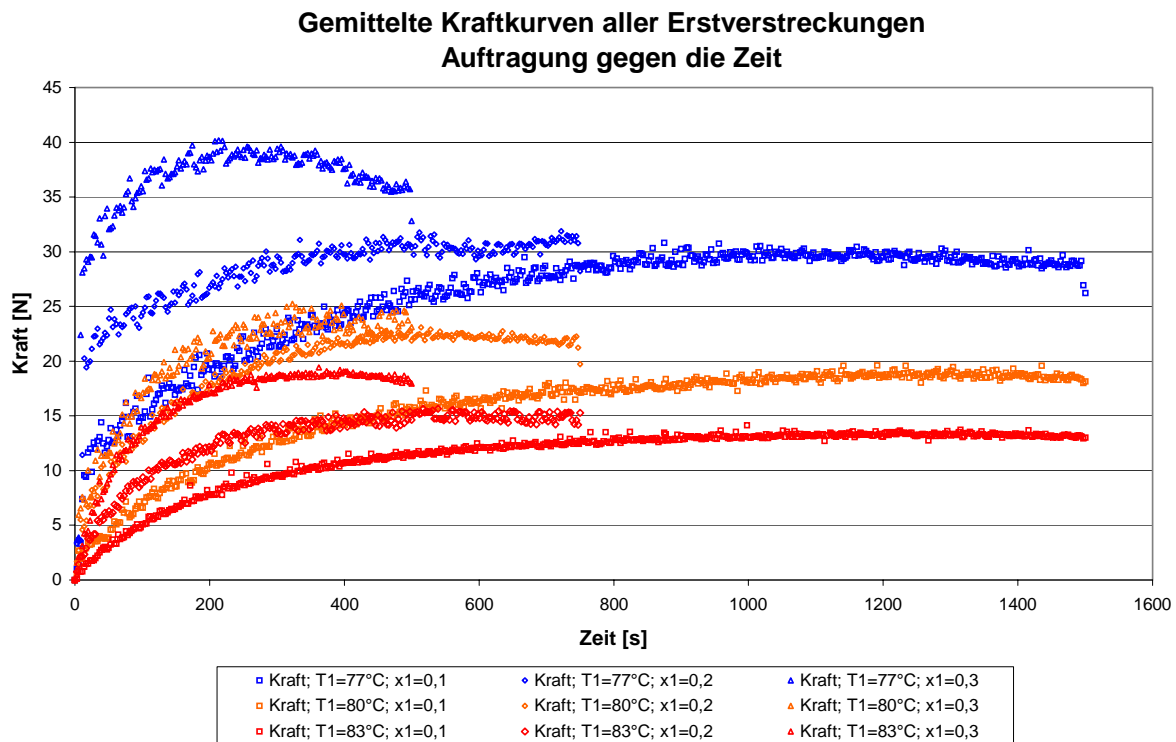


Abbildung 7: Auftragung von Kraftkurven gegen die Verstreckdauer

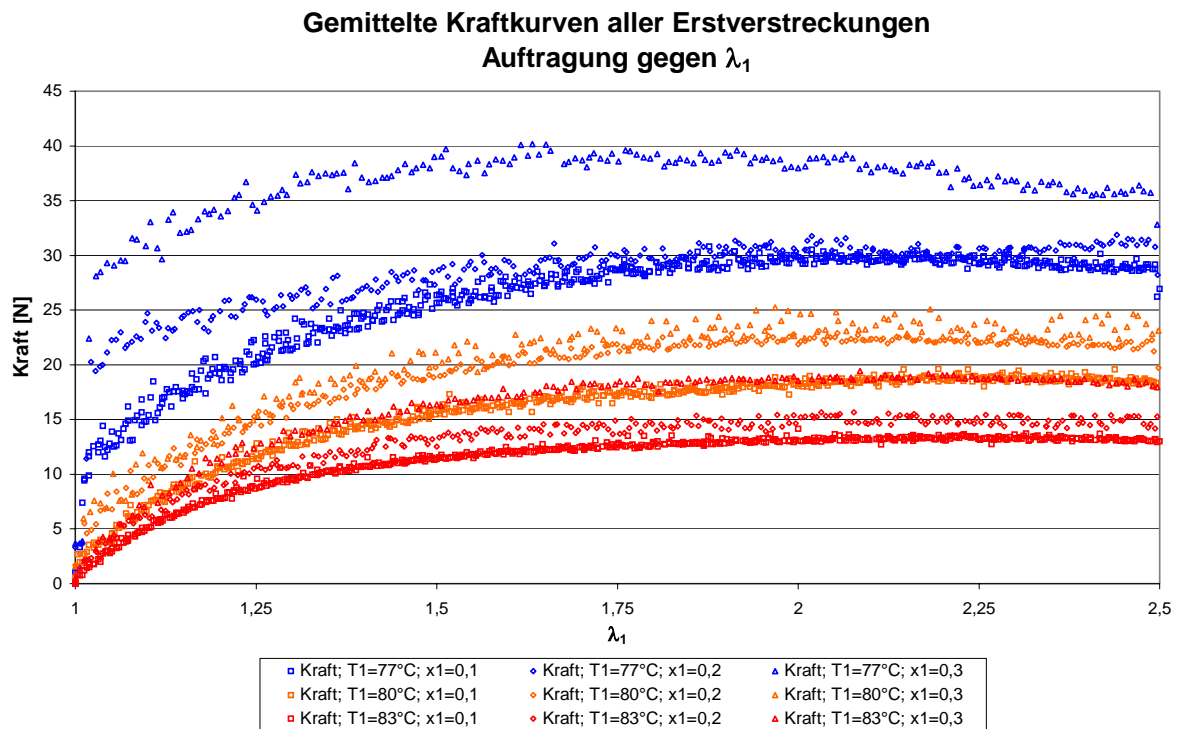


Abbildung 8: Auftragung von Kraftkurven gegen Lambda der Erstverstreckung

Es ist erkennbar, dass Temperatur und Verstreckrate einen deutlichen Einfluss auf die Gestalt der Kraftkurven haben. Eine geringere Verstrecktemperatur und eine höhere Verstreckrate bewirken höhere Dehnungskräfte. Die Kurven für 77°C weisen bereits ein Maximum im Kraftverlauf auf, was als Hinweis auf eine Verstreckung unterhalb T_g gewertet werden kann.

Es scheint, als sei der Kraftverlauf die Überlagerung mehrerer Reaktionen des Polymers auf die Dehnung:

- Zu Beginn der Verstreckung zeigen Folien, die bei 77°C gezogen wurden, einen besonders steilen Anstieg der Kraft. Folien, die bei 83°C verstreckt worden sind, zeigen diesen steilen Anstieg nicht und weisen eine stetige Zunahme der Zugkraft auf. Erste Anzeichen für diesen steilen Anstieg treten erst bei der Verstreckung mit 80°C und 0,3% s⁻¹ auf. Höhere Verstreckraten beeinflussen anscheinend die Höhe dieses steilen Anstiegs; der Übergang von diesem ersten Prozess zum folgenden Prozess findet bei einer Verstreckrate von 0,3 % s⁻¹ bei höheren Kräften statt als bei einer Folie, die mit 0,1% s⁻¹ verstreckt wurde.
- Der mittlere Bereich der Dehnung zeigt bei allen Verstreckbedingungen einen gleichmäßigen Verlauf der Kraft. Lediglich der Kraftanstieg ist bei kälteren Versuchsbedingungen flacher als bei wärmeren Bedingungen.
- Ab einem Verstreckgrad von ~2 wirkt der Temperatureinfluss sich wieder deutlicher aus; hier findet bei kälter gezogenen Folien ein Absinken der Kraft statt. Dies ist bei wärmer gezogenen Folien weniger bemerkbar.

Aus diesen Beobachtungen ist die Annahme von mindestens drei Prozessen gerechtfertigt, die im Polymeren am Abbau der eingebrachten Kraft beteiligt sind.

6.3 *Vergleich der Phänomene bei Kraft- und Orientierungskurven*

Der Vergleich zwischen Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 8 bringt einige Unterschiede in den Verläufen von Kraft und Orientierung hervor.

Bei einer Temperatur von 77°C nehmen die beobachteten Parameter umso schneller zu, je höher die Verstreckrate ist. Auch sind die Endwerte der beobachteten Kurven in ihren relativen Größenordnungen vergleichbar: je schneller die Verstreckung, je höher der Endwert im Vergleich zu den anderen zwei Kurven der gleichen Temperatur.

Bei den bei 80°C verstreckten Folien liegen die Kraftkurven zwar dicht beieinander, zeigen aber dennoch deutlich voneinander getrennte Verläufe, und die Kraftkurve der bei 0,3% s^{-1} verstreckten Folien weist höhere Kraftwerte auf als die Kurve der mit 0,2% s^{-1} verstreckten Folien. Dies zeigt sich nicht im Orientierungsverlauf; hier liegt die Orientierungskurve der bei 0,3% s^{-1} verstreckten Folien unter der Kurve für 0,2% s^{-1} .

Auch bei 83°C sind Abweichungen im Verhalten von Orientierungsparameter und Kraft sichtbar: Die beiden Orientierungsverläufe für die bei 0,1 und bei 0,2 % s^{-1} verstreckten Folien sind deckungsgleich, während die Kraftkurven dieser Messungen deutlich separiert verlaufen.

6.4 *Beobachtung von Relaxation am PET*

Während der Verstreckung wirken Umformungsprozesse der Molekülketten einer Orientierung entgegen. Die mathematische Beschreibung dieser Umformungsvorgänge ist während der Deformation schwierig. Bevorzugt wird die Untersuchung des Orientierungs- und des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens unmittelbar nach Ende einer Deformation. Hier sind die Vorgänge gut zu beobachten und im Idealfall gut auf die aktuellen Dehnungsparameter bzw. auf die Parameter der vorherigen Verstreckung zurückzuführen.

6.4.1 *Einfluss der Dehnung auf Kraft und Orientierung*

Die folgenden Kurven zeigen einzelne Verstreckkurven des PET, aufgenommen bei 80°C, mit Verstreckraten von 0,1, 0,2 und 0,3% s^{-1} . Dargestellt werden der Verlauf der gemessenen Kraft sowie der des Orientierungsparameters $\langle P_2 \rangle$, der „Orientierung“. Alle gezeigten Kurven wurden an Folien aufgezeichnet, die am Ende der Verstreckung weiter vermessen worden sind, bei konstant gehaltener Auslenkung in der heißen Probenkammer.

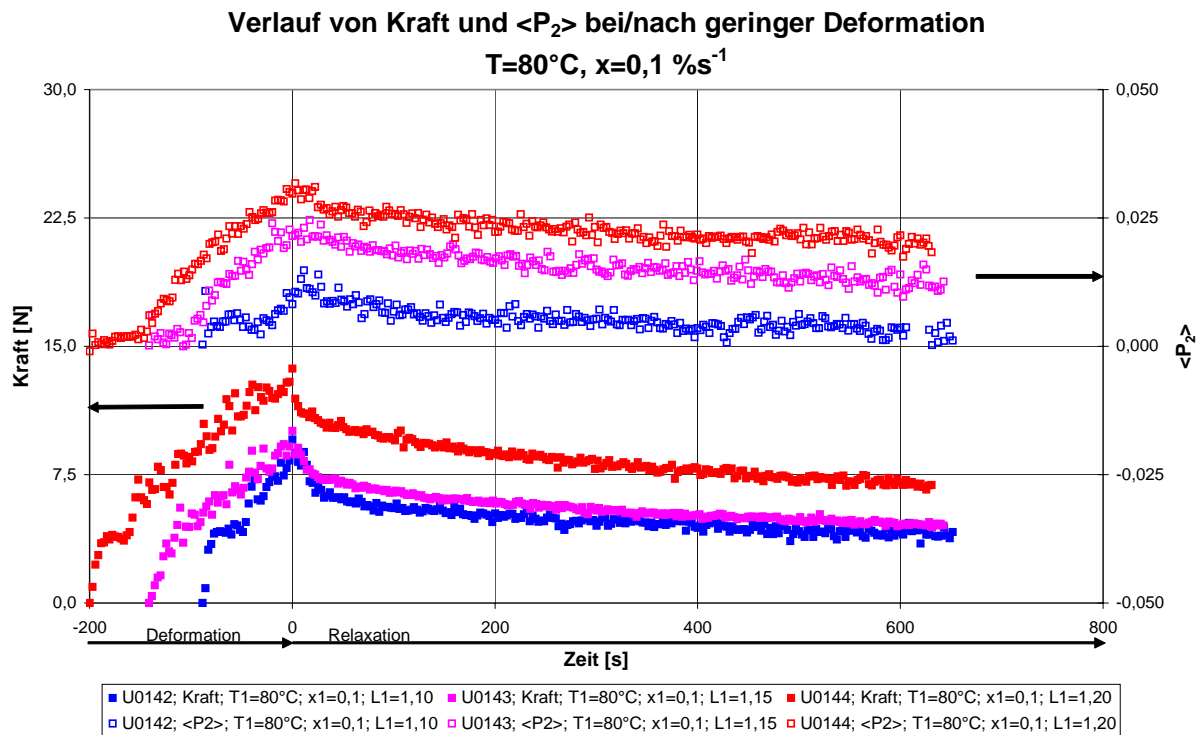


Abbildung 9: Kraft- und Orientierungsverlauf von gering verstreckten Folien mit gleicher Verstreckrate von $0,1\text{ \%s}^{-1}$

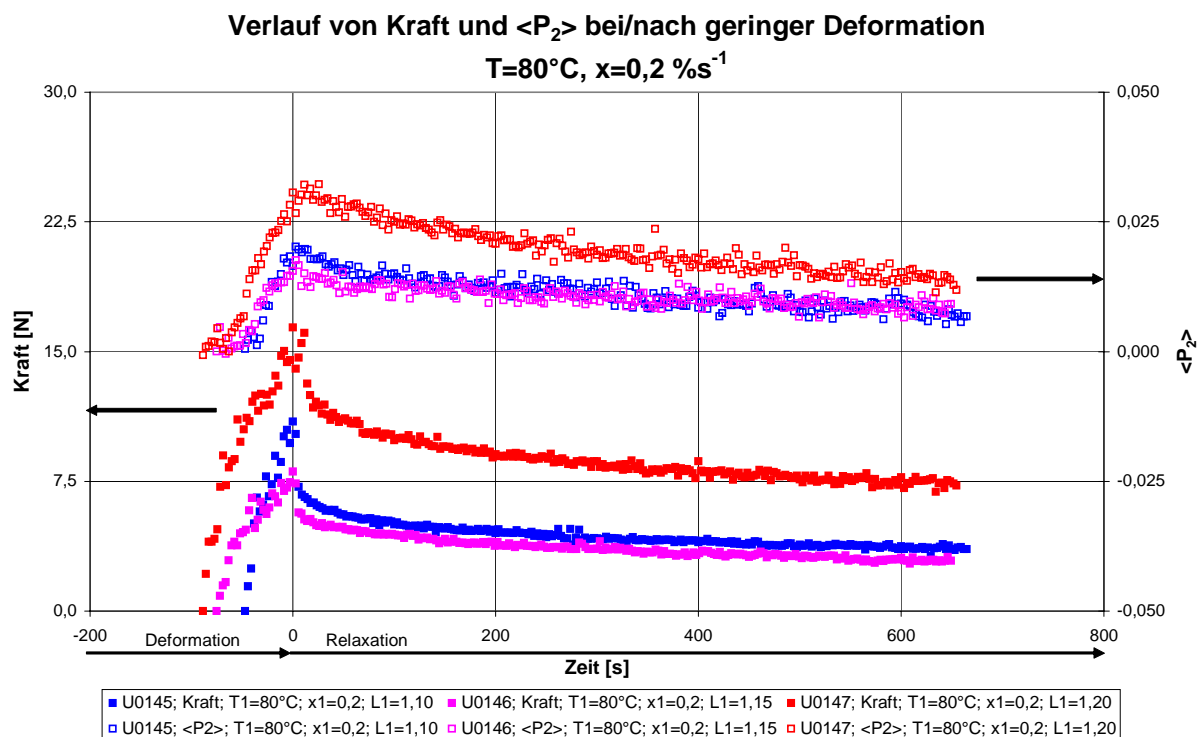


Abbildung 10: Kraft- und Orientierungsverlauf von gering verstreckten Folien mit gleicher Verstreckrate von $0,2\text{ \%s}^{-1}$

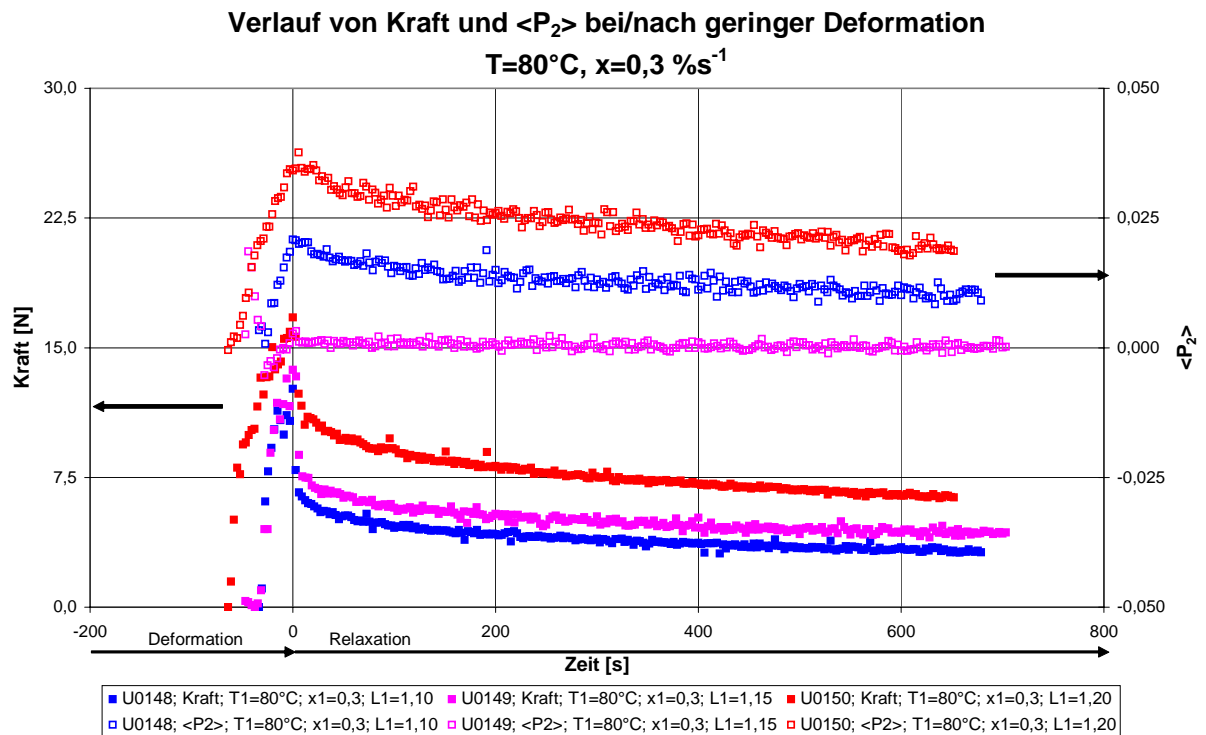


Abbildung 11: Kraft- und Orientierungsverlauf von gering verstreckten Folien mit gleicher Verstreckrate von $0,3\text{ \%s}^{-1}$

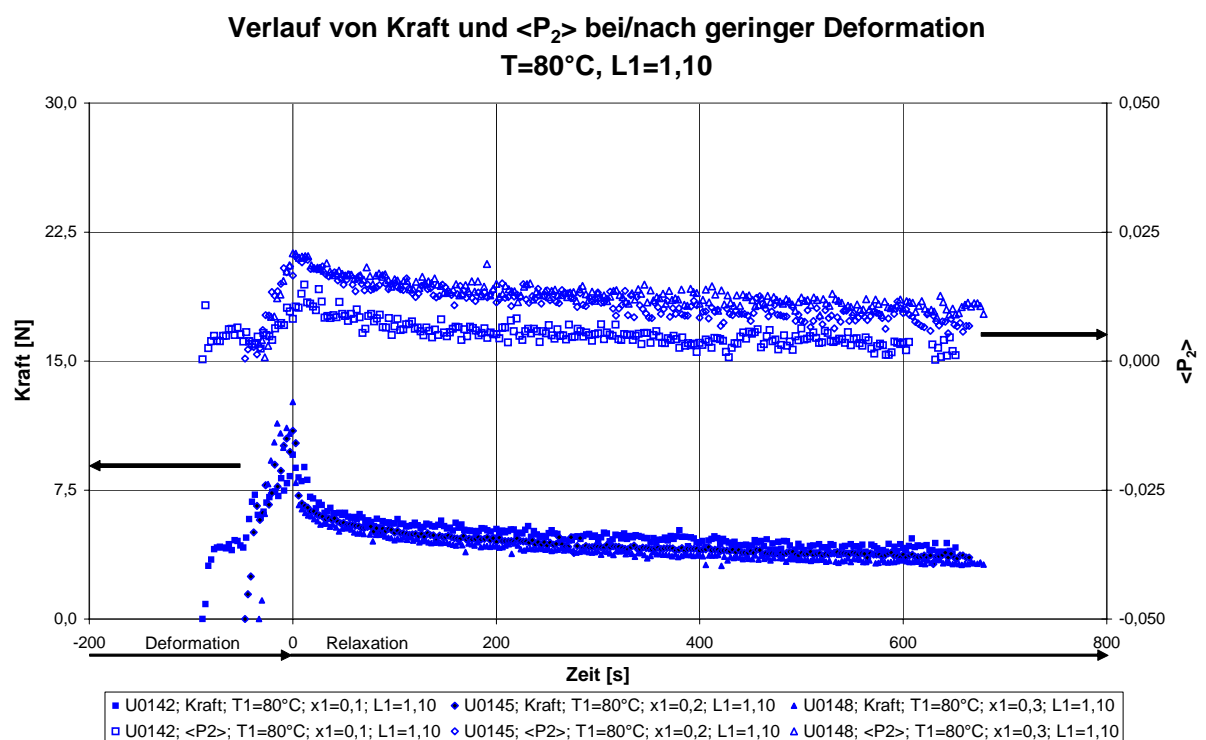


Abbildung 12: Kraft- und Orientierungsverlauf von gering verstreckten Folien mit gleichem Verstreckgrad von $\lambda_1=1,10$

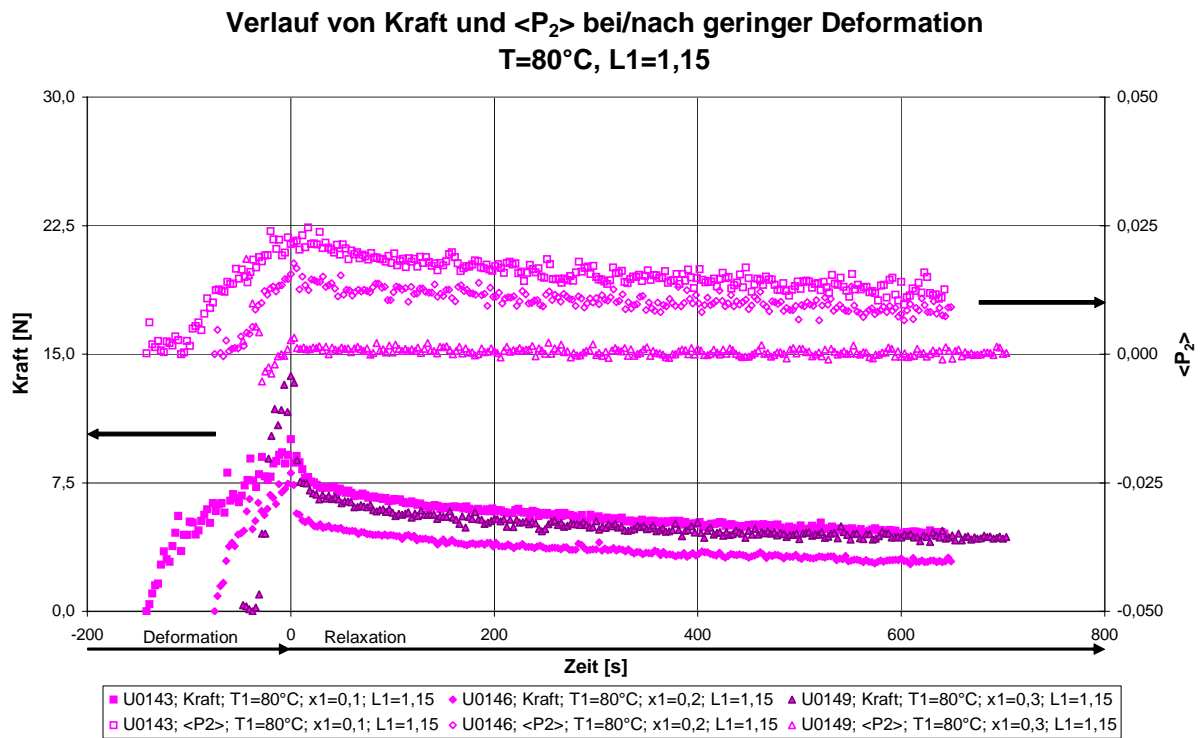


Abbildung 13: Kraft- und Orientierungsverlauf von gering verstreckten Folien mit gleichem Verstreckgrad von $\lambda_1=1,15$

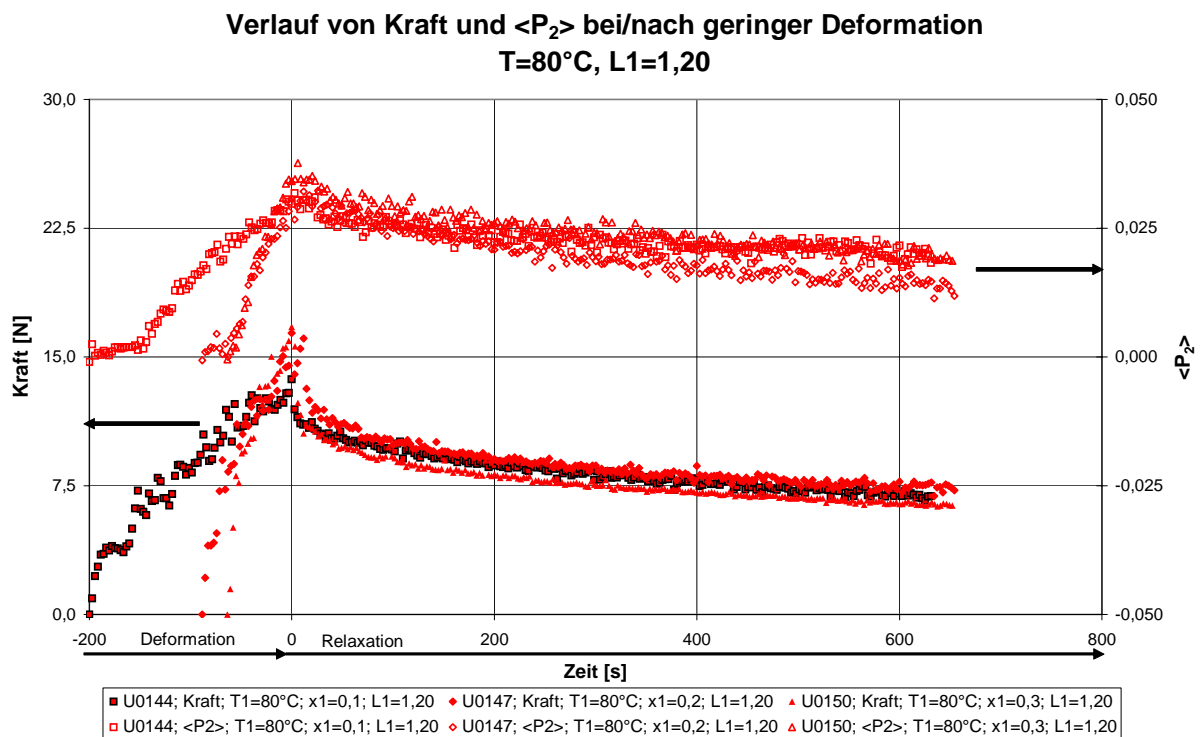


Abbildung 14: Kraft- und Orientierungsverlauf von gering verstreckten Folien mit gleichem Verstreckgrad von $\lambda_1=1,20$

Auch für geringe Verstreckungen bis $\lambda=1,20$ scheint der Verstreckgrad einen deutlichen Einfluss auf die Orientierung und auf den Kraftverlauf zu haben, sodass höhere Deformationen einerseits höhere Orientierungen und andererseits auch höhere Maximalkräfte hervorrufen. Hierbei sind die Verläufe der beiden Messparameter durchaus vergleichbar und zeigen ähnliche Gestalt und Charakteristika. Dies ist in den Auftragungen (Abbildung 9 - Abbildung 11) bei gleicher Verstreckrate zu erkennen.

Der Einfluss der Verstreckrate ist in diesem Deformationsbereich geringer ausgeprägt als der des Verstreckgrades. Die Auftragung bei gleichen Verstreckgraden (Abbildung 12 - Abbildung 14) zeigt, dass die Verstreckrate weniger Einfluss auf die Höhe der Orientierung und der Kraft besitzt.

6.4.2 *Relaxation nach geringer Deformation*

Um die Auswirkungen der Verstreckbedingungen besser vergleichen zu können, werden im Folgenden die normierte Kraft und der normierte Orientierungsparameter zum Vergleich herangezogen. Beurteilt wird hierzu der Quotient aus den Messwerten in Bezug zum Betrag zwischen dem Minimalwert und dem Wert bei Verstreckende¹ der jeweiligen Messkurve. Anhand dieser Darstellung kann der Einfluss von Verstreckgrad und -rate auf die Relaxation besser verglichen werden. Durch die hohe Datenstreuung der normierten Orientierung wird hauptsächlich der Einfluss auf die Kraft interpretiert.

Zunächst liefert die Auftragung der Messreihen mit gleicher Verstreckrate Informationen über den Einfluss des Verstreckgrades. Der Verstreckgrad beeinflusst augenscheinlich die Anfangsphase der Relaxation stärker als den weiteren Verlauf der Messkurven. In der Anfangsphase bewirkt eine geringe Deformation eine raschere Abnahme von normierter Kraft und normierter Orientierung als eine größere Deformation. Der weitere Verlauf der Relaxation scheint vom Verstreckgrad wenig beeinflusst zu werden, da die drei Messkurven der normierten Kraft einen vergleichbaren Verlauf zeigen.

Der Einfluss der Verstreckrate zeigt sich in dieser Auftragung am deutlichsten beim Vergleich der Endwerte für die normierte Kraft (und die normierte Orientierung) in den beiden Grafiken. Der Endwert für die normierte Kraft im beobachteten Zeitfenster ist bei schneller verstreckten Folien kleiner als bei langsamer verstreckten Folien. Weiterhin ist der Kurvenverlauf am Ende des Beobachtungsfenster bei den drei schneller verstreckten Folien flacher.

¹Der Messwert bei Verstreckende ist bei diesen Messreihen gleichzeitig der Maximalwert der Messwerte.

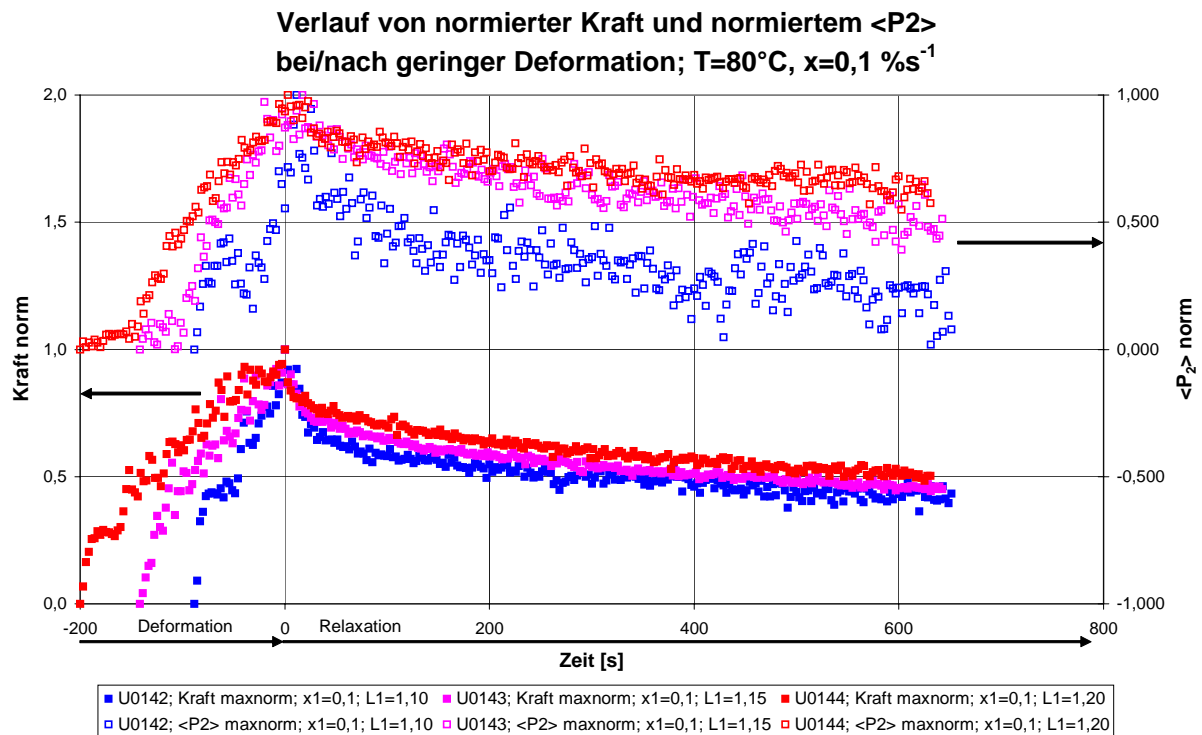


Abbildung 15: Auftragung der normierten Messparameter bei gleicher Verstreckrate von $0,1\text{ \%s}^{-1}$

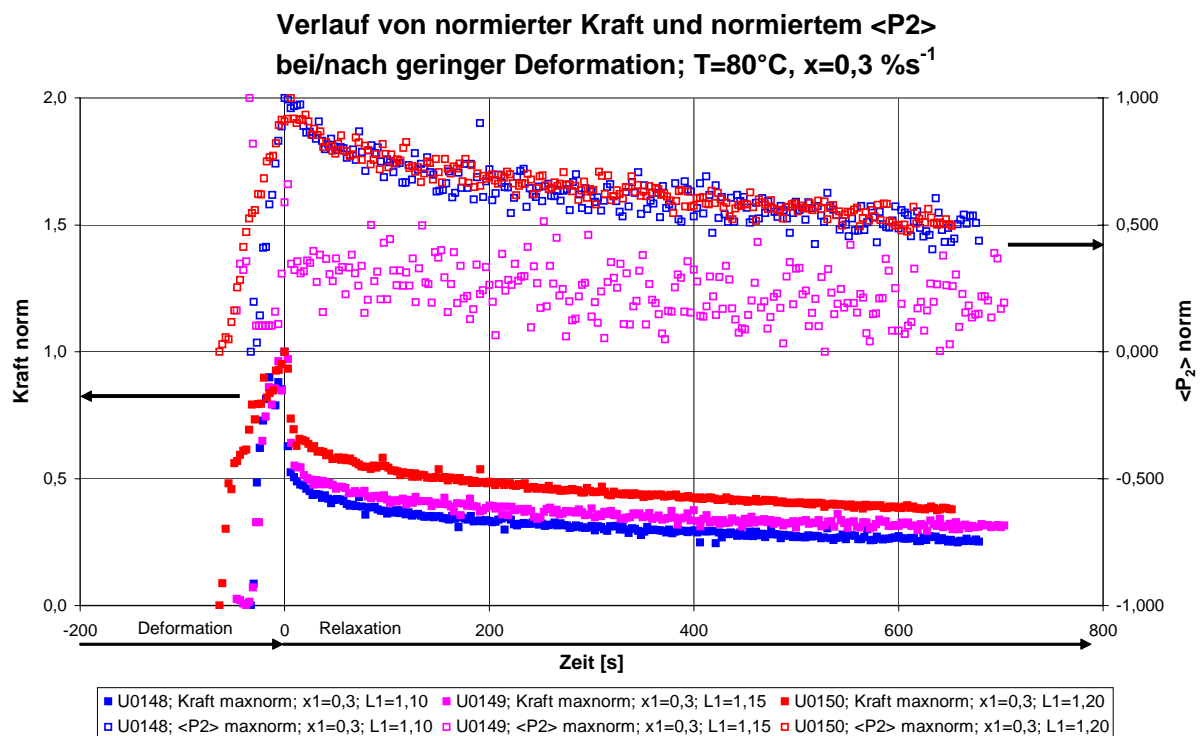


Abbildung 16: Auftragung der normierten Messparameter bei gleicher Verstreckrate von $0,3\text{ \%s}^{-1}$

Die Auftragung der Messkurven mit gleichem Verstreckgrad liefert Informationen über den Einfluss der Verstreckrate auf den Relaxationsprozess. Da auch hier die Werte der Orientierung re-

lativ große Schwankungen zeigen, ist eine Interpretation nur für den Verlauf der Kraft angebracht.

Bei vergleichbarem Verstreckgrad bewirkt eine schnellere Deformation der Folie eine raschere Abnahme der Kraft nach Ende der Verstreckung. Dieser Einfluss scheint auch auf einen kurzen Zeitraum unmittelbar nach Beenden der Deformation beschränkt zu sein, da die drei Vergleichskurven nach wenigen Sekunden einen parallelen Verlauf annehmen.

Der Vergleich der Endwerte der Kurvenscharen liefert Informationen über den Einfluss des Verstreckgrades insgesamt. Da die Endwerte von normierter Kraft und normierter Orientierung im Rahmen der Messunsicherheit bei der weiter verstreckten Folie höhere Endwerte aufweisen, scheint es so, als bewirke eine höhere Deformation bei den betrachteten Messkurven eine geringere Rückorientierungsfähigkeit.

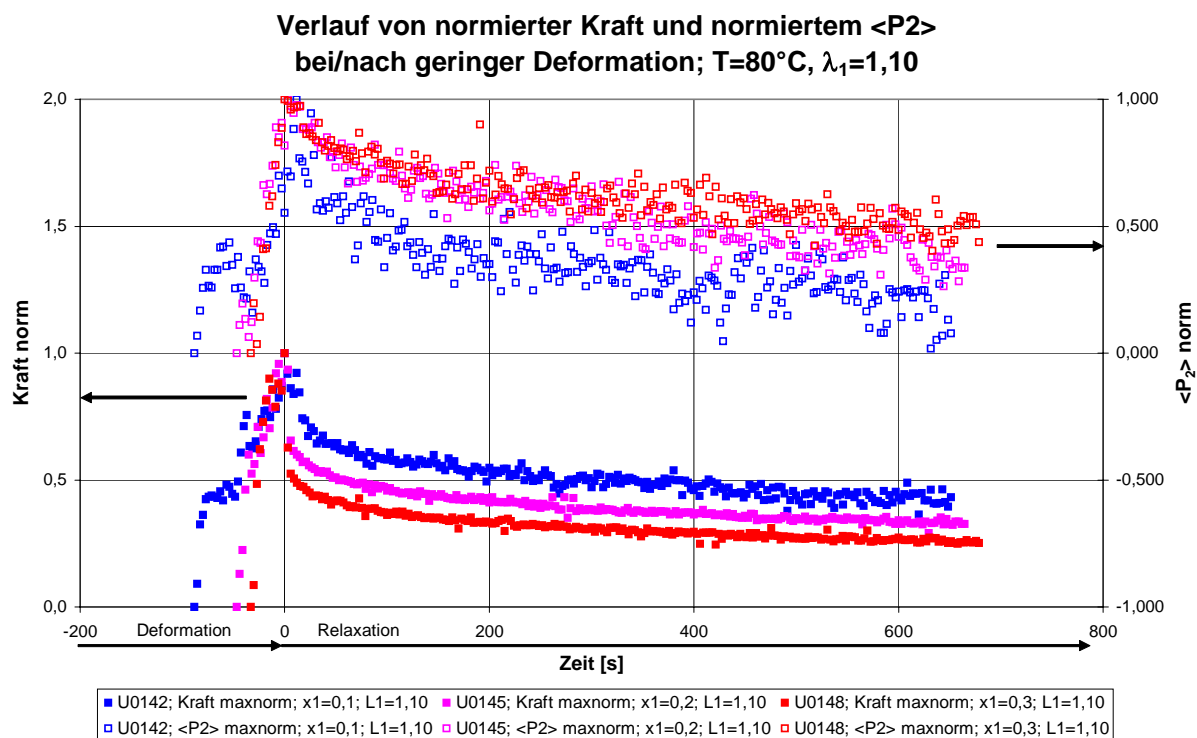


Abbildung 17: Auftragung der normierten Messparameter bei gleichem Verstreckgrad von $\lambda_1=1,10$

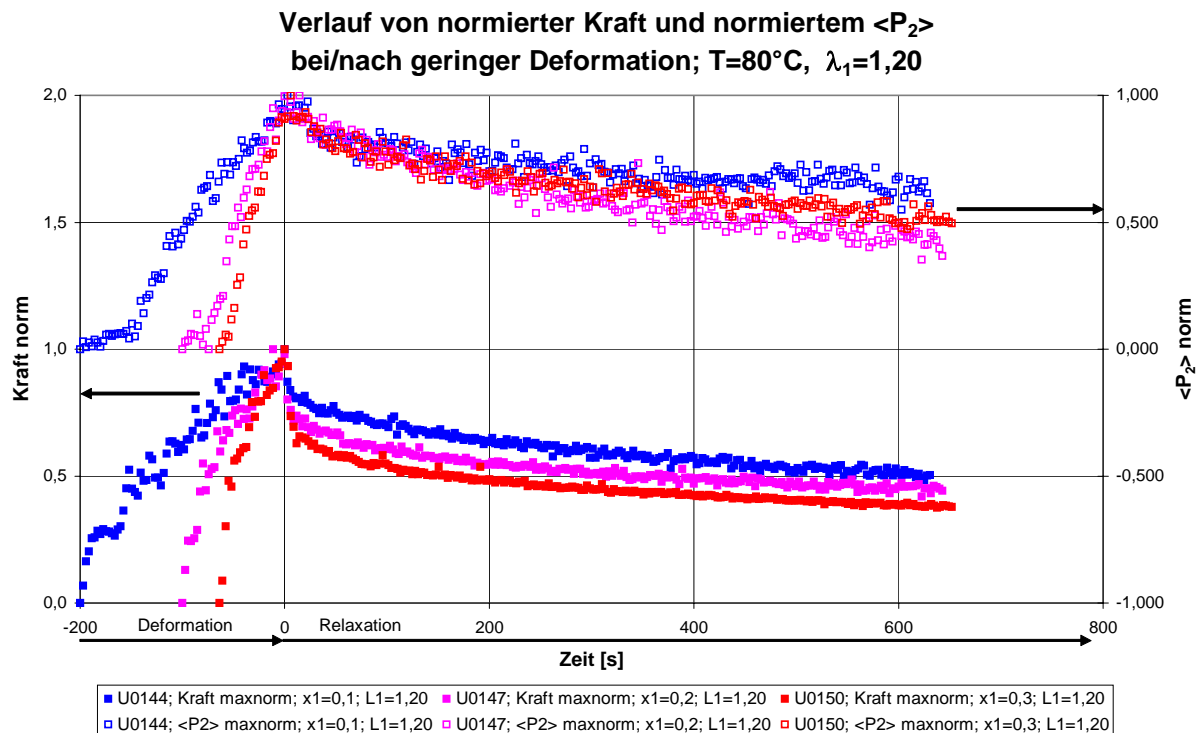


Abbildung 18: Auftragung der normierten Messparameter bei gleichem Verstreckgrad von $\lambda_1=1,20$

6.4.3 Relaxation bei höheren Verstreckgraden

Zur Interpretation der Relaxation bei längeren Verstreckgraden von $\lambda_1 = 2,5$ wird wiederum das normierte Kraftsignal verwendet, das durch Bildung des Quotienten aus den Messwerten in Bezug zum Betrag zwischen dem Minimalwert und dem Wert bei Verstreckende¹ der jeweiligen Messkurve ermittelt wird.

Der auffälligste Unterschied zwischen kurzen und langen Verstreckungen ist das Relaxationsverhalten der Orientierung. Bei geringen Verstreckungen (s.o.) zeigt sich eine Reduzierung der Orientierung im Parameter $\langle P_2 \rangle$, während bei den weiter verstreckten Folien ein Anstieg der Orientierung nach Ende der Deformation zu beobachten ist. Der Anstieg ist steiler bei der heißer und schneller verstreckten Folie. Das normierte Kraftsignal zeigt jedoch ein Absinken.

Im Kraftsignal ist der Einfluss der verschiedenen Verstreckbedingungen deutlich zu sehen: die schnell und heiß verstreckte Folie relaxiert stetig und langsam, während bei der langsam und kalt verstreckten Folie zunächst ein rascher Abfall der aufgebauten Kraft zu beobachten ist. Am Ende des Beobachtungsfensters scheinen beide ähnliche Werte anzunehmen, doch deutet der Trend darauf hin, dass heiß und schnell verstreckte Folien einen stärkeren Kraftabfall erfahren als kälter und langsamer verstreckte Folien.

¹ Der Endwert ist bei längeren Deformationen nicht zwingend der Maximalwert der betrachteten Kraftkurve.

Verlauf von normierter Kraft und normiertem $\langle P_2 \rangle$ bei/nach Deformation

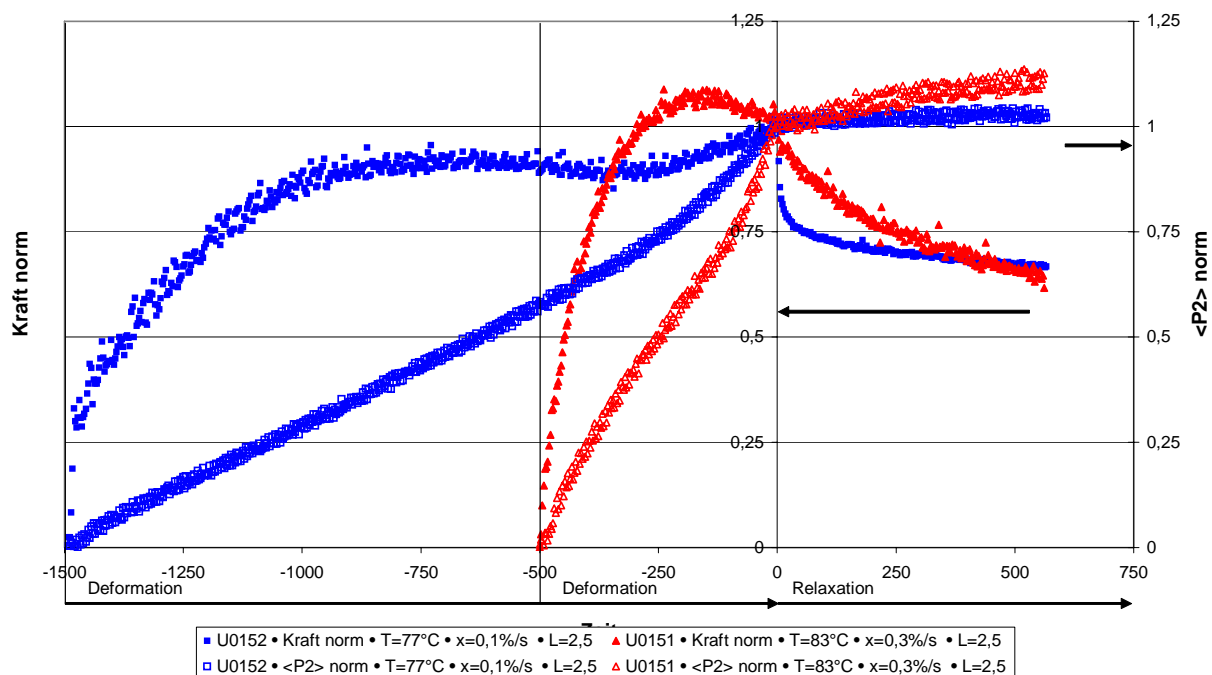


Abbildung 19: Auftragung der normierten Messparameter für eine Messkurve von

Die gezeigten Messkurven dienen der Veranschaulichung. Zur Klärung des genauen Verhaltens und des direkten Einflusses von Verstreckrate, -geschwindigkeit und -temperatur auf das Relaxationsverhalten des PET sind weitere strukturierte Messungen angebracht.

6.5 Überprüfung des Einfrierens

Nach Ende der Erstverstreckung stellt sich ein $\langle P_2 \rangle$ -Wert nach der Erstverstreckung ein. Dieser sollte durch das schnelle Abkühlen der Folie auf $T \ll T_g$ bis zur Nachverstreckung gespeichert werden. Nach Umrechnung des $\langle P_2 \rangle$ -Wertes zu Beginn der Nachverstreckung sollte dieser im Bereich des Wertes der Erstverstreckung bei Ende der Verstreckung liegen oder systematisch hiervon abweichen. Die Projektion auf ein vergleichbares Koordinatensystem erfolgt durch Multiplikation mit $-1/2$. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

Korrelation zwischen Orientierung am Ende der Erstverstreckung und zu Beginn der Nachverstreckung

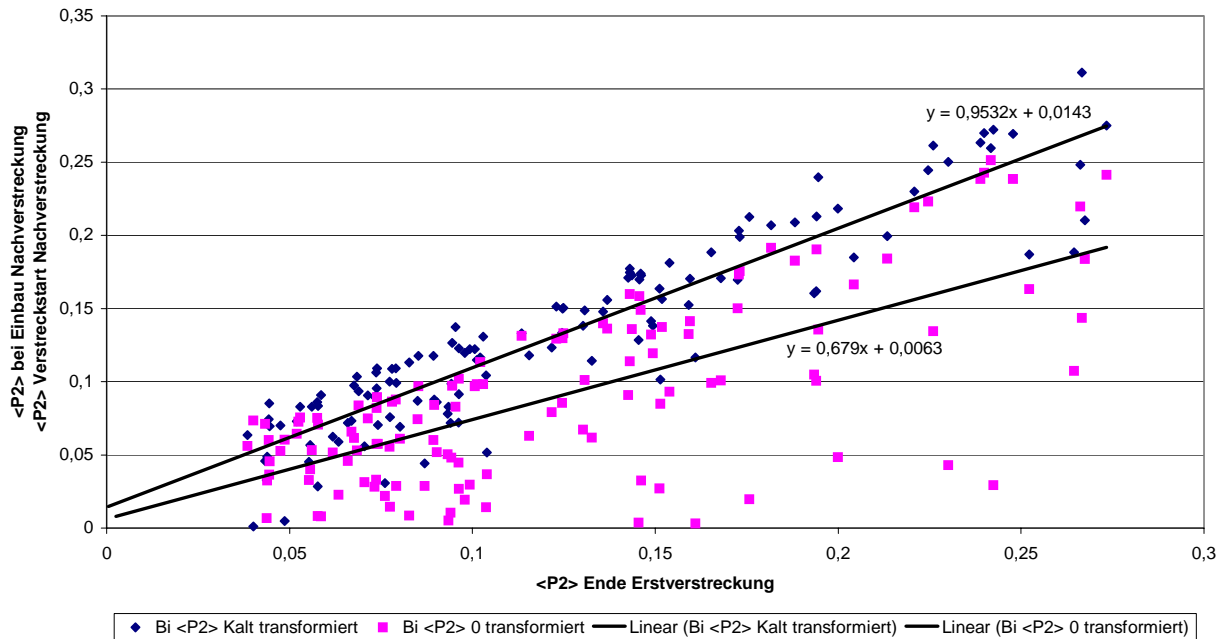


Abbildung 20: Wirksamkeit des Einfrierprozesses

Die blaue Kurve in Abbildung 20 ist eine Korrelation zwischen der Orientierung am Ende der Erstverstreckung unmittelbar vor dem Einfrieren der Folie, und der umgerechneten Orientierung zu Beginn der Nachverstreckung direkt nach dem Einbau.

Die Kurve bestätigt, dass der Orientierungszustand der Erstverstreckung bei Einbau der Kurve zur Nachverstreckung noch vorhanden ist. Das Abkühlen mit Raumluft ist erfolgreich gewesen.

Die rosafarbene Kurve in Abbildung 20 zeigt die Orientierung der Folie bei Erreichen der Nachverstrecktemperatur. Es zeigt sich, dass einige Folien bei der Aufheizung ihre Vorzugsorientierung in Erstverstreckrichtung reduziert haben. Demnach laufen bei der Aufheizung vor der Nachverstreckung Relaxationsprozesse ab, die die Orientierung vermindern.

7 *Ergebnisse der Nachverstreckung*

7.1 *Erläuterungen zur Nachverstreckung*

Bei der Nachverstreckung wurde die Probenfolie um 90° um die Foliennormale gedreht in die Verstreckvorrichtung eingesetzt, sodass die neue Verstreckrichtung senkrecht zur Verstreckrichtung der Erstverstreckung orientiert war.

Alle gezeigten und ausgewerteten Daten der Nachverstreckungen werden stets in Bezug zu den Daten der jeweiligen Erstverstreckung an der gleichen Folie gesetzt.

Obwohl die erstverstreckten Folien am Ende der Erstverstreckung sofort gekühlt worden sind, um den Orientierungszustand einzufrieren, zeigen die Orientierungsverläufe und die Kurven der Kraft bzw. Spannung bei der Nachverstreckung teilweise deutliche Abweichungen bei gleichen Verstreckbedingungen.

7.2 *Besonderheit des pseudoisotropen Punktes*

Den folgenden Betrachtungen liegt folgendes Modell zu Grunde. Die Orientierung innerhalb der Folie durchläuft während der Nachverstreckung einen Punkt, in dem die beiden Richtungskomponenten der Orientierung parallel zur Folienebene gleich sind, d.h. die Folie ist in Bezug auf die Folienebene isotrop. Durch die Dehnung ist jedoch eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Folienebene verursacht worden, weshalb die Folie an diesem Verstreckstadium einschränkend als pseudoisotrop bezeichnet wird.

Nach Durchlaufen dieses Punktes wird in der Folie eine neue Vorzugsorientierung in Nachverstreckrichtung erzeugt, ausgehend von einer Isotropie in Folienebene.

7.3 *Beschreibung der Umorientierung*

Die Folie wird im rechten Winkel zur Erstverstreckrichtung gedehnt. Hierbei durchläuft sie zwei Phasen.

- Rück-/Umorientierung der x,z-Vorzugsrichtung der Erstverstreckung
- Neuorientierung der x,z-Vorzugsrichtung in Nachverstreck-Richtung

Die Richtungskomponenten der Orientierung parallel zur Folienebene (x und z) durchlaufen während der Nachverstreckung eine Umorientierung. Die Richtungskomponente der Orientierung senkrecht zur Folienebene (y) erfährt die gleiche Orientierung wie während der Erstverstreckung.

7.4 Orientierungsverhalten bei der Nachverstreckung

Bei den durchgeführten Nachverstreckungen zeigten sich Verläufe für die Orientierung, die in charakteristischen Punkten variierten. Unterschiede sind z.B. die Lage des Nulldurchgangs und das Auftreten eines lokalen Maximums und dessen Gestalt.

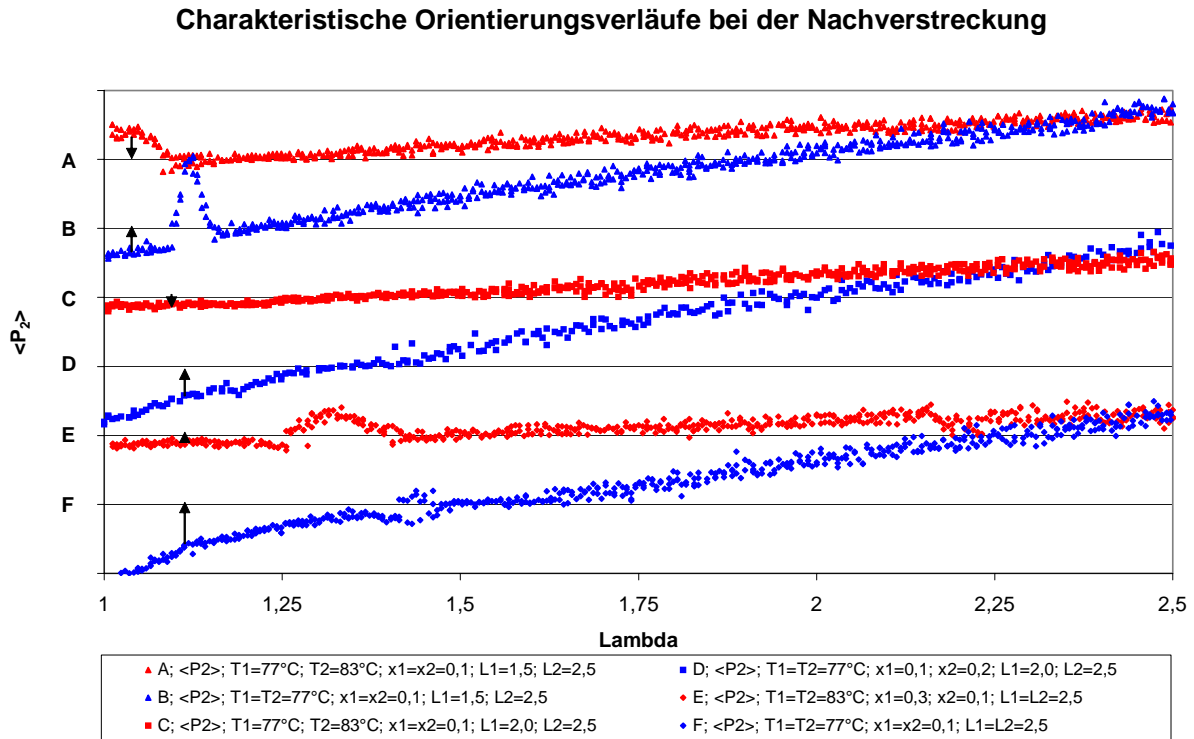


Abbildung 21: Charakteristische Verläufe für $\langle P_2 \rangle$ während einer Verstreckung

Der allgemeine Verlauf der Orientierung bei der Nachverstreckung sieht wie folgt aus: Durch die Vorzugsorientierung des Polymers in Richtung der Erstverstreckung beginnt $\langle P_2 \rangle$ im Negativen. Alle negativen Werte für $\langle P_2 \rangle$, die für eine Vorzugsorientierung in Erstverstreckrichtung stehen, werden zunächst in einem Koordinatensystem mit der Erstverstreckrichtung als Hauptachse berechnet und danach mit $-1/2$ multipliziert, um im Koordinatensystem der Nachverstreckung richtig dargestellt zu werden.

Zu Beginn der Deformation steigt der Wert von $\langle P_2 \rangle$ stetig an, bis er bei einem Wert nahe Null in den meisten Fällen ein lokales Maximum aufweist. Nach Durchlaufen des Maximums, welches zumeist Werte im Positiven hat, sinkt $\langle P_2 \rangle$ auf Werte um Null wieder ab und nimmt danach wieder einen stetigen Verlauf an. Auch im Verlauf von $\lambda > \lambda(\langle P_2 \rangle = 0)$ liegt ein Wendepunkt vor.

Bei $\langle P_2 \rangle = 0$ ist eine Isotropie der Folie in Folienebene erreicht¹, die Folie hat bei diesem Dehnungszustand keine Vorzugsorientierung innerhalb der Folienebene. Weitere Deformation führt zu positiven $\langle P_2 \rangle$ -Werten und somit zu einer neuen Vorzugsorientierung in der Nachverstreckrichtung.

Abbildung 21 gibt einen Überblick über charakteristische Verläufe des Orientierungsparameters bei der Nachverstreckung. Die Kurven sind nach fortgeschrittener Verstreckung bei Erreichen des Nulldurchgangs sortiert.

Typ A weist ein lokales Maximum auf, welches bereits vor Beginn der Verstreckung begonnen hat. Diese Maxima sind bei Auftragung von $\langle P_2 \rangle$ gegen die Zeitachse vollständig ausgebildet.

¹ Da $\langle P_2 \rangle$ keine Informationen zur Dickenachse der verstreckten Folie liefern kann, darf nur für die Folienebene eine Aussage bezüglich der Isotropie gemacht werden.

Bei der Auftragung gegen λ ist nur der während der Verstreckung stattfindende Teil abbildbar. Verstreckungen vom Typ A weisen einen Nulldurchgang nahe dem Verstreckbeginn auf. Die lokalen Maxima sind von unterschiedlicher Höhe und Breite.

Typ B zeigt ein vollständig sichtbares lokales Maximum im Dehnungsabschnitt der Messung. Die Grundlinie des Anstiegs liegt bei negativen $\langle P_2 \rangle$ -Werten. Der Nulldurchgang liegt wenig bei höheren Verstreckgraden.

Typ C zeigt keinerlei lokales Maximum. Der Verstreckverlauf scheint fast linear zu verlaufen.

Typ D zeigt ebenfalls kein lokales Maximum, aber deutlich ausgeprägte Kurven im Verlauf des Orientierungsparameter, mit einem teilweise ausgeprägten Plateau nahe dem Nulldurchgang.

Typ E weist ein in Vergleich zu Typ B sehr breites lokales Maximum auf, mit variierender Höhe. Die Grundlinie ist sehr dicht nahe $\langle P_2 \rangle = 0$, und der Nulldurchgang kann innerhalb des lokalen Maximums liegen.

Typ F zeigt ein unvollständiges oder nur verzerrtes lokales Maximum auf. Auch hier liegt der Nulldurchgang eng bei diesem oder innerhalb seines λ -Wertebereiches.

7.4.1 Analyse der Kurvengestalt in Bezug auf die Verstreckparameter

Bei der Interpretation der Kurvenarten anhand des Einflusses von Temperatur, Verstreckrate und Verstreckgrad hat sich folgendes gezeigt:

Als Charakteristikum für das Vorhandensein eines lokalen Maximums wurde die relative Höhe gewertet, d.h. der Abstand seines höchsten Punktes vom Mittelwert der beiden Fußpunkte. Es wurde kein Zusammenhang zwischen Verstreckbedingungen und Höhe des lokalen Maximums gefunden.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass das Vorhandensein eines lokalen Maximums und die Lage des Nulldurchgangs nicht voneinander abhängig sind. Die Lage des lokalen Maximums hingegen ist abhängig von Verstrecktemperatur und -rate der Folie, siehe dazu Kapitel 7.4.2.

Die Erstverstrecktemperatur beeinflusst direkt weder die Höhe noch die Breite (Dauer oder Verstreckgraddifferenz) des lokalen Maximums. Auch Erstverstreckrate oder -grad sind nicht für die Form ausschlaggebend. Die Breite des lokalen Maximums wird auch nicht von der Rate der Nachverstreckung beeinflusst, und ein Einfluss des Nachverstreckgrades kann von vornherein ausgeschlossen werden.

Anscheinend haben aber die Orientierung zu Beginn der Nachverstreckung (und die Nachverstrecktemperatur) eine Wirkung auf das lokale Maximum. Abbildung 22 zeigt den Einfluss der Orientierung auf den Beginn des lokalen Maximums. Eine weitere Detaillierung ist durch Kennzeichnung der Temperatur der Nachverstreckung vorgenommen worden, dargestellt durch die Farben blau für 77°C, orange für 80°C und rot für 83°C.

Zunächst kann für 77°C und für 80°C festgestellt werden, dass eine hohe Orientierung in Erstverstreckrichtung einen späten Beginn des lokalen Maximums bewirkt. Dies ist damit zu erklären, dass das lokale Maximum seinen Beginn zumeist um $\langle P_2 \rangle_2 = 0$ hat¹. Die hohen Orientierungen werden durch reduzierte Relaxation bei geringen Temperaturen begünstigt.

Weiterhin zeigte sich, dass der Beginn des lokalen Maximums bei vielen der bei 83°C verstreckten Folien in der Zeit vor dem Verstreckbeginn liegt. Um diesen Effekt in der auf λ_2 bezogenen Grafik darstellen zu können, werden diese Messungen durch einen zugewiesenen Wert von $\lambda_2 = 0,99$ dargestellt.

¹Wenn $\langle P_2 \rangle_2 = 0$ ist, so ist (der Vorstellung nach) die Orientierung in Erstverstreckrichtung durch die Umorientierung in Nachverstreckrichtung kompensiert worden, was bei höheren Orientierungen durch die Erstverstreckung erst bei fortgeschrittenen Nachverstreckgraden geschieht..

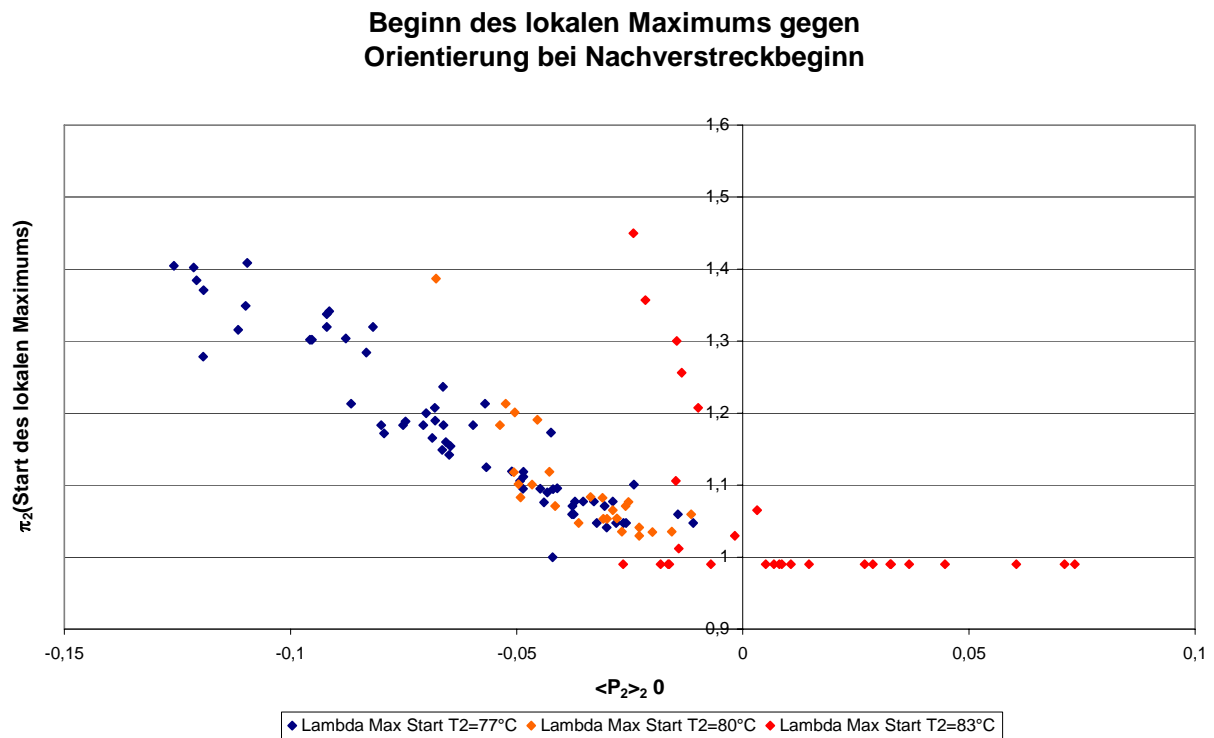


Abbildung 22: Beginn des lokalen Maximums; Einfluss der Orientierung und der Temperatur

7.4.2 Lage eines lokalen Maximums

Die Lage eines lokalen Maximums für $\langle P_2 \rangle$ bei der Nachverstreckung ist abhängig von Verstrecktemperatur und Verstreckrate. Die folgenden drei Grafiken zeigen den Einfluss von Temperatur und Verstreckrate auf den Beginn des lokalen Maximums λ_2^0 :

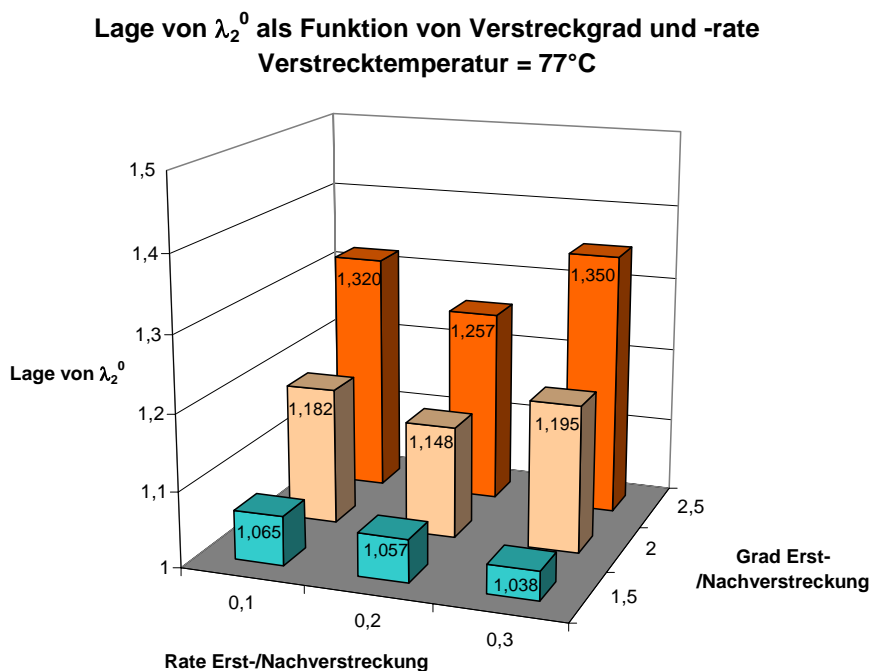


Abbildung 23: Beginn des lokalen Maximums bei $T_1=77^\circ\text{C}$

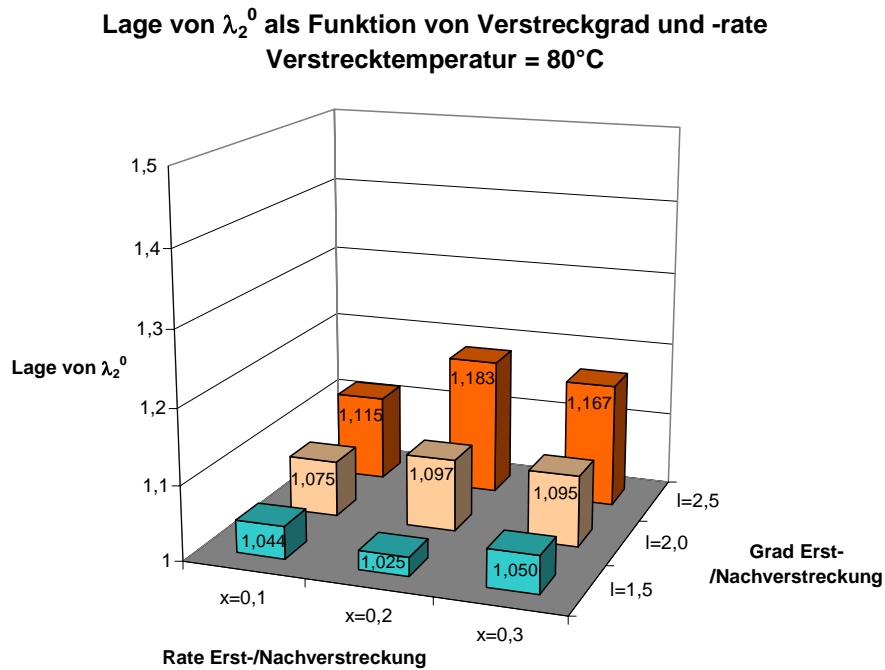


Abbildung 24: Beginn des lokalen Maximums bei $T_1=80^\circ\text{C}$

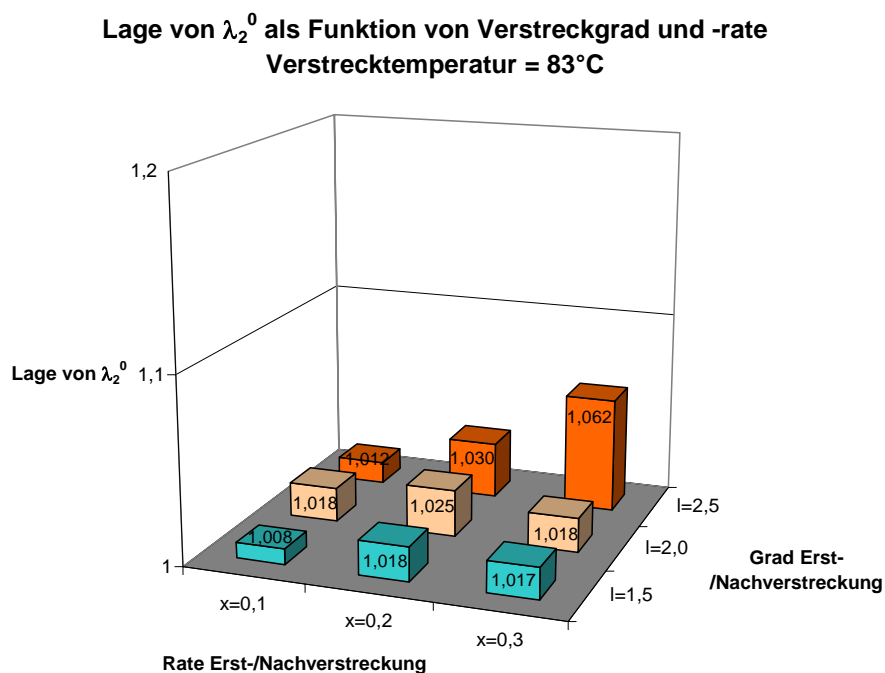


Abbildung 25: Beginn des lokalen Maximums bei $T_1=83^\circ\text{C}$

Sämtliche Werte sind Mittelwerte aus allen Messreihen gleicher Verstreckparameter. Verstreckrate und -temperatur von Erst- und Nachverstreckung sind in jeder der drei Grafiken gleich. Wie zu erkennen ist, wird der Beginn des lokalen Maximums in $\langle P_2 \rangle$ einerseits durch einen hohen Erstverstreckgrad und zweitens durch niedrige Temperaturen zu höheren Orientierungen bei der Nachverstreckung verschoben. Beide Faktoren begünstigen eine hohe Orientierung am Ende der Erstverstreckung. Eine hohe Orientierung in Erstverstreckrichtung erfordert eine weitgehende Nachverstreckung und Umorientierung, bis der Bereich der Isotropie in Folienebene erreicht ist.

7.5 Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei der Nachverstreckung

Ebenso wie bei der Erstverstreckung ist die Nachverstreckung stark von der Verstrecktemperatur abhängig. Abbildung 26 zeigt den Spannungsverlauf verschiedener Nachverstreckungen. Die gezeigten Kurven sind bei gleichen Parametern erstverstreckt worden.

$$\sigma_2 \cdot T_1 = 83^\circ\text{C} \cdot x_1 = 0,1\%/s \cdot \lambda_1 = 2,5$$

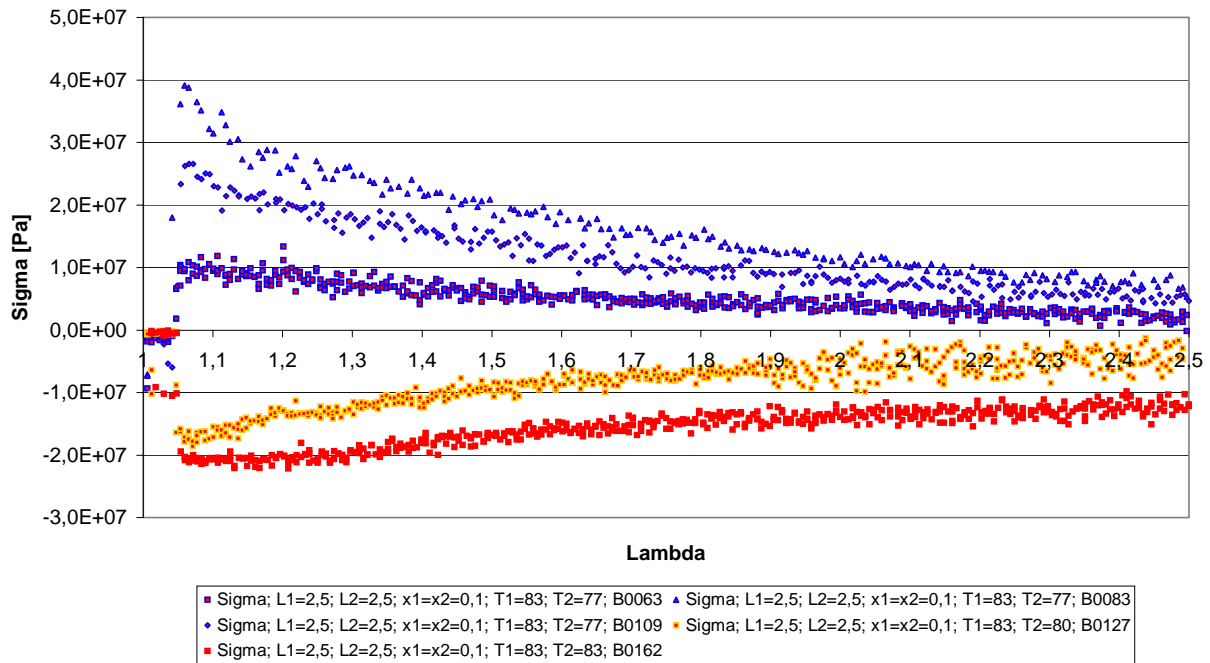


Abbildung 26: Exemplarische Spannungsverläufe bei der Nachverstreckung

Allen Kurven gemeinsam ist eine Verzögerung der Spannungsreaktion auf die Deformation, sie setzt bei allen durchgeführten Messungen erst ab einem Verstreckgrad um 1,05 ein. Deutlich sichtbar ist der Temperatureinfluss auf den Verlauf der Spannung: Bei der Messtemperatur von 77°C stieg die Spannung rapide an, um im Anschluss an das Maximum stetig zu fallen.

Bei den Temperaturen 80°C und 83°C ist der Anfangsbereich bis $\lambda=1,05$ technisch bedingt fehlerhaft. Bei den Kurven dieser Temperatur sollte eine Interpretation daher erst ab $\lambda=1,05$ erfolgen. Dennoch unterscheidet sich dieser Spannungsverlauf deutlich von dem bei 77°C, da bei den beiden höheren Temperaturen die Spannung während der Deformation ansteigt. Beide Kurven zeigen zunächst ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Plateau zu Beginn der Deformation und gehen dann nach Beenden des Plateaus in einen stetigen Anstieg über. Weitere Beobachtungen hierzu finden sich in Kapitel 11.

Wie die Grafik weiter zeigt, hat die Verstreckrate einen Einfluss auf den Maximalwert der resultierenden Spannung. Hohe Verstreckraten ergeben einen hohen Spannungswert, niedrige ergeben einen kleineren Wert für die Spannung.

Die gemessenen Spannungscurven finden sich im Anhang.

8 Dickenmessung mittels der Fluoreszenzgesamtintensität

8.1 Schematische Dickenentwicklung der Folie

Aus der Kraft, die die Folie der Verstreckung entgegensetzt, kann bei Kenntnis des Folienquerschnitts bei Verstreckbeginn die Spannung berechnet werden. Hierzu ist es notwendig, die Dicke der Folie zu ermitteln. Während der Behandlung durchläuft die Folie verschiedene Stadien mit unterschiedlichen Temperatur- und Dehnungseinflüssen, die in der folgenden Grafik dargestellt sind.

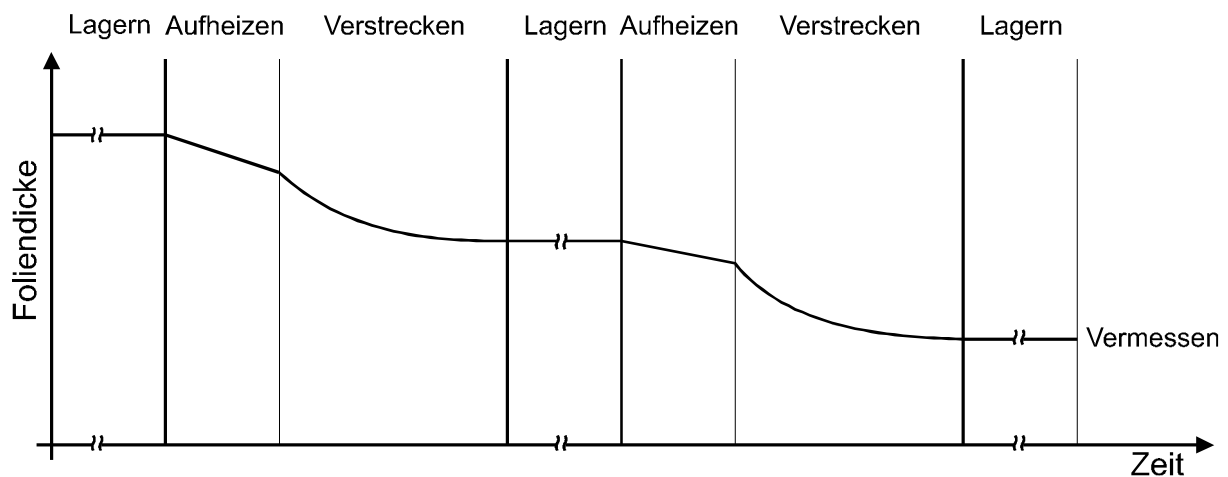


Abbildung 27: Schematische Dickenentwicklung bei der Handhabung der Probenfolien

Während der Aufheizung wird die Dicke geringfügig reduziert, vornehmlich durch die Relaxation entgegen der geringen Einbau-Spannung. Während der Verstreckung wird die Folie durch Dehnung in Verstreckrichtung aktiv verdünnt. In den Lagerzeiten sind Dickenänderungen aufgrund der niedrigen Raumtemperatur unwahrscheinlich, sodass die Folie in diesen Phasen die Enddicke des vorangegangenen Bearbeitungsschritts behält. Das schnelle Kühlen mit Raumluft-Temperatur verhindert weitere Relaxationen und Ausdünnungen.

Die Dicke der Folie zu Beginn des ersten Aufheizschrittes ist bekannt, sie beträgt $200\text{ }\mu\text{m}$. Die Enddicke der nachverstreckten Folie wurde mittels Mikrometerschraube gemessen.

Es wird angenommen, dass die Breite der Folie sich proportional zur Dicke entwickelt.

8.2 Berechnung der Foliendicke aus der Fluoreszenz-Gesamtintensität

8.2.1 Vorgehen

Aus den Signalen der einzelnen Fotomultiplier kann die Gesamtintensität K der Fluoreszenz-emission, die die Folie abstrahlt, berechnet werden. Sie ist proportional der Zahl der fluoreszenz-aktiven Dimere im durchstrahlten Volumenelement.

$$(30) \quad K = k \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d \cdot Q$$

Die Einstrahlintensität ändert sich durch die Dicke der Folie und durch Einflüsse der Deformation mit jedem Experiment und während eines Experiments. Aus dem Quotienten der aktuellen Gesamtfluoreszenzintensität und derjenigen zu Beginn der Verstreckung K/K_0 kann dieser Einfluss jedoch herausgerechnet werden und die normierte Gesamtfluoreszenzintensität $K/K_0 = K_{\text{norm}}$ berechnet werden.

8.2.2 Beurteilung der Annahme

Wenn dieses Modell Gültigkeit besitzt, so nimmt die Anfangsdicke der Folie von $D_0=200\mu\text{m}$ während der ersten Verstreckung auf den Faktor K/K_0 für die Fluoreszenzintensität der Erstverstreckung ab. Gleiches gilt für die Nachverstreckung, bei der die nach der Erstverstreckung resultierende Foliendicke nun auf den Faktor K/K_0 der Fluoreszenzintensität der Nachverstreckung abnimmt. Diese Dicke sollte der gemessenen nahe sein. Als Vergleichsgröße wird der Quotient aus berechneter und gemessener Dicke herangezogen.

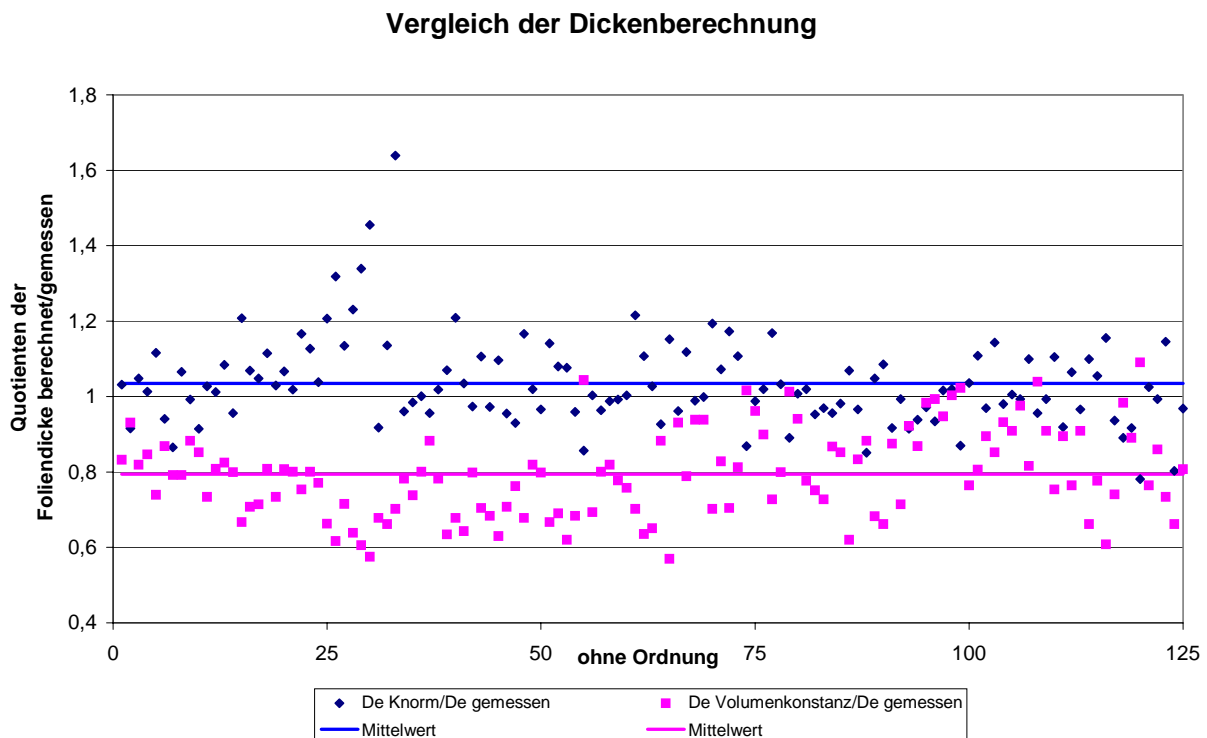


Abbildung 28: Vergleich der Dickenberechnung für 125 Experimente
 a) über die Fluoreszenzgesamtintensität (blaue Werte) und
 b) über Annahme der volumenkonstanten Verstreckung (rosafarbene Werte)

Abbildung 28 zeigt blau dargestellt den Quotienten, der mit Hilfe der Fluoreszenzintensität berechnet worden ist. Es zeigt sich, dass die einzelne Messung teilweise recht deutliche Abwei-

chungen vom Idealwert 1 aufweist, dass aber der Mittelwert der Messpunkte (blau durchgezogene Linie) nahe 1 ist, was insgesamt auf die Anwendbarkeit dieses Verfahrens hindeutet.

Für die erstverstreckte Folie kann nun mit

$$(51) \quad D = \frac{K}{K_0} D_0$$

bei Kenntnis von $D_0=200\mu\text{m}$ die aktuelle Dicke berechnet werden. Für die nachverstreckte Folie ist die Dicke D_e der verstreckten Folie bekannt. Aus ihr kann mit K_{norm} nach

$$(52) \quad D_0 = \frac{K_0}{K_e} D_e$$

mit K_e und D_e als Gesamtintensität bzw. Dicke am Ende der Deformation die Dicke D_0 der Folie zu Beginn der Nachverstreckung berechnet werden. Wird vorausgesetzt, dass die Breite B der Folie die gleiche Deformation wie die Dicke erfährt, so ist über

$$(53) \quad A_0 = B_0 \cdot D_0$$

die Querschnittsfläche des Probenkörpers verfügbar.

Mit Hilfe der Formel (36) ist dann die Berechnung der Spannung aus der Kraft und dem Anfangsquerschnitt möglich.

8.3 Überprüfung der volumenkonstanten Verstreckung

Die Dehnung der Folie ist bei volumenkonstanter Verstreckung für jede der drei Raumrichtungen berechenbar. Sie folgt den Funktionen:

$$(54) \quad x = x_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$(55) \quad y = y_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$(56) \quad z = z_0 \cdot \lambda$$

x und z verlaufen in der Folienebene, y verläuft parallel zur Foliensenkrechten. z definiert die Dehnungsrichtung, y ist die Richtung senkrecht zu z .

Sind die Verstreckgrade von Erst- und Nachverstreckung gleich, so ergibt sich rein rechnerisch eine Foliendicke von

$$(57) \quad \begin{aligned} y_2 &= y_1 \frac{I}{\sqrt{\lambda_2}} \\ &= y_0 \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \frac{I}{\sqrt{\lambda_2}} \\ &= y_0 \frac{1}{\lambda} \quad \text{bei } \lambda = \lambda_1 = \lambda_2 \end{aligned}$$

In Abbildung 28 zeigt die rosafarbene Kurve den Quotienten aus der Foliendicke, berechnet nach der volumenkonstanten Verstreckung, und der gemessenen Dicke. Bei Kenntnis des jeweiligen Verstreckgrades der Erst- und Nachverstreckung ist aus den Beziehungen für die volumenkonstante Verstreckung eine rechnerische Enddicke D_0 berechenbar. Es zeigt sich, dass der Mittel-

wert aller Messungen bei 0,8 liegt, was bedeutet, dass die gemessene Folie dicker ist als es nach dem Modell der volumenkonstanten Verstreckung zu erwarten ist.

Bei volumenkonstanter Verstreckung folgt die Dicke der Folie der Funktion

$$(58) \quad D = \lambda^{-1/n}$$

mit $n=2$. Wird der Verlauf der normierten Gesamtintensität $K_{norm} = \frac{K}{K_0}$ mit dieser Funktion bei

Variation von n angepasst, so ergeben sich Nenner-Werte die deutlich von 2 abweichen. Je nach Messung variiert n von 1,5 bis 2,3, d.h. die Foliendicke nimmt stärker bzw. geringer als bei einer volumenkonstanten Verstreckung ab.

Verteilung des Faktors n bei den jeweiligen Verstreckbedingungen

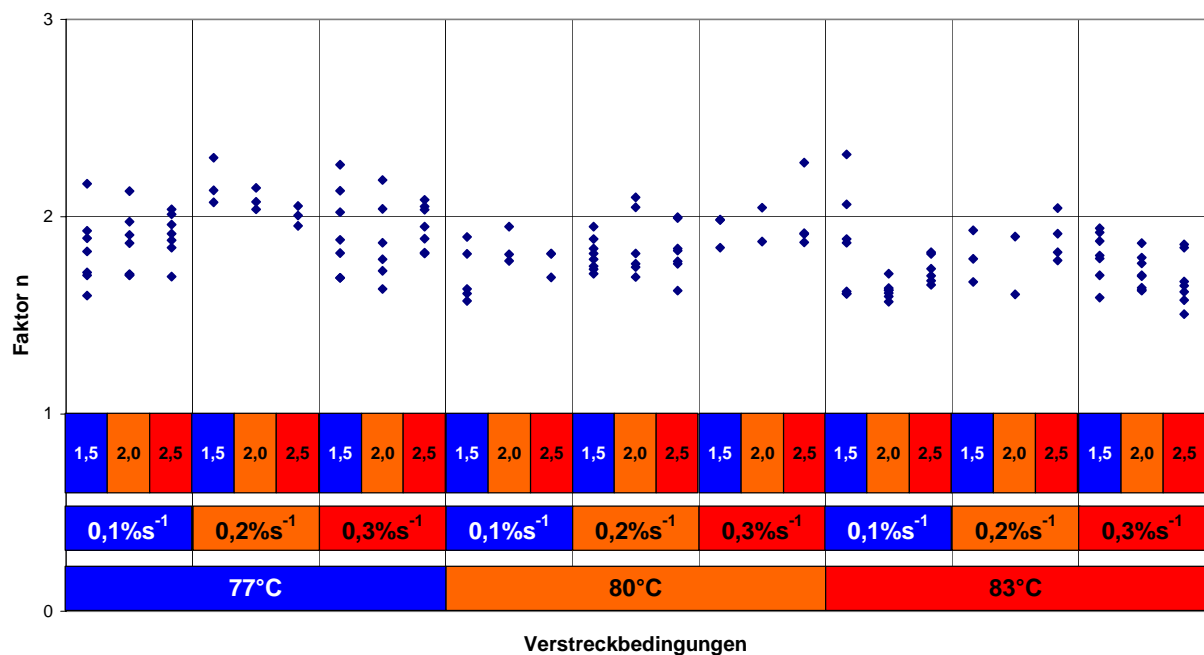


Abbildung 29: Übersicht über den Faktor n bei den verwendeten Verstreckparametern

Die Grafik zeigt die Werte für den Nenner n . Wie zu erkennen ist, liegt bei sämtlichen Verstreckparametern eine recht hohe Streuung für den Faktor n vor. Es ist nicht erkennbar, dass bestimmte Verstreckbedingungen einen Wert für n begünstigen. Auffällig ist, dass fast alle Werte kleiner als 2 sind und somit unterhalb dem Wert für eine volumenkonstante Verstreckung liegen. Ist die Kopplung der Dickenentwicklung an die Entwicklung von K_{norm} zutreffend, so können Messungen mit $n < 2$ streng genommen nicht volumenkonstant sein.

9 Überlagerung von Orientierungsverläufen

9.1 Überlagerung der Orientierungsverläufe durch Stauchung der λ -Achse

Während der Erstverstreckung wird das isotrope Ausgangsmaterial in Verstreckrichtung gedehnt. Dies bewirkt die Orientierung der Polymerketten in eine Vorzugsrichtung, die parallel zur Verstreckrichtung verläuft. Bei der Nachverstreckung wird die Folie in einer Richtung senkrecht zur vorherigen Verstreckrichtung gedehnt. Unter der Annahme, dass nach einem bestimmten Dehnungszustand während der Nachverstreckung die Folie eine neue Vorzugsorientierung in Richtung der Nachverstreckung annimmt, könnte sie von diesem Dehnungszustand an bezogen auf die Folienebene wieder als Erstverstreckung betrachtet werden. Der Verlauf der Orientierungsparameter kann unter dieser Annahme mit dem einer Erstverstreckung verglichen werden.

Die Überprüfung dieser Annahme soll hier durch Überlagerung des Orientierungsverlaufs der Erstverstreckung mit dem Orientierungsverlauf der Nachverstreckung durchgeführt werden. Hierbei wird jeweils die gleiche Probe verwendet, d.h. die Messung einer Nachverstreckung wird mit der Messung der dazu gehörenden Erstverstreckung verglichen.

Im Folgenden wird der Orientierungsverlauf der Erstverstreckung an den Orientierungsverlauf der Nachverstreckung angepasst. Als Anpass-Parameter werden zwei Parameter eingesetzt. Der Faktor *LambdaStauch* dient der Dehnung/Stauchung der λ_1 -Achse (λ -Achse der Erstverstreckung). Der Faktor *LambdaShift* dient dazu, den Startwert der Erstverstreckung, $\lambda_1=0$, auf der λ_2 -Achse (λ -Achse der Nachverstreckung) zu verschieben.

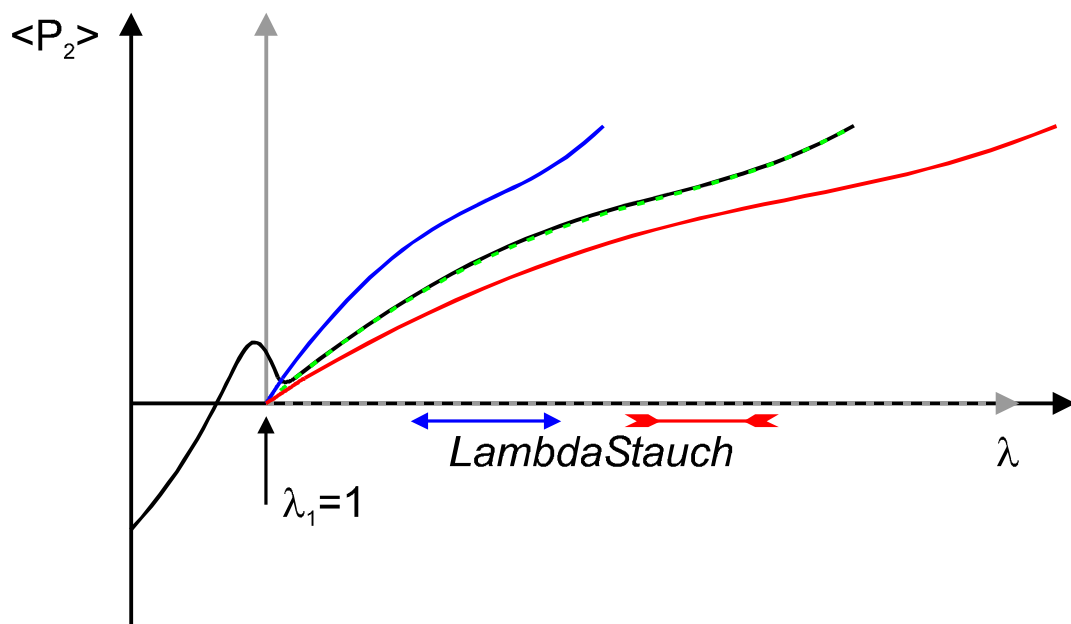


Abbildung 30: Überlagerung der Orientierung einer Nachverstreckung mit der Orientierung der dazu gehörigen Erstverstreckung

Während der Erstverstreckung wurde der Orientierungsverlauf von $\langle P_2 \rangle_1$ aufgezeichnet (rot bzw. blau). Bei der Nachverstreckung wurde ebenfalls ein Verlauf für $\langle P_2 \rangle_2$ (schwarz) aufgezeichnet. Die Koordinatensysteme der beiden Verstreckungen werden nun so ineinander gefügt, dass durch Verlagerung von $\lambda_1=0$ auf der λ_2 -Achse und durch Stauchung der λ_1 -Achse (grau gestrichelt) die modifizierte Kurve der Erstverstreckung (grün gestrichelt) mit dem Verlauf der Nachverstreckung zur Deckung kommt.

Der Multiplikator *LambdaStauch* dient dazu, die λ_1 -Achse zu stauchen/zu dehnen. Hierdurch soll realisiert werden, dass bei der Nachverstreckung eine bestimmte Orientierung der Polymerketten und der dadurch erzeugte Wert von $\langle P_2 \rangle_2$ durch eine Dehnung von größerem/kleinerem Betrag als bei der Erstverstreckung hervorgerufen werden kann.

Die Bedeutung des *LambdaShift*-Wertes kann wie folgt erläutert werden: Der Übergang zwischen der Rück-/Umorientierung der durch die Erstverstreckung eingebrachten Orientierung und der neuen Vorzugsorientierung in Verstreckrichtung ist fließend. Daher ist $\lambda_3=0$ der neuen Vorzugsorientierung nicht eindeutig auf der λ_2 -Achse festzulegen, wohingegen $\lambda_1=0$ für die Erstverstreckung eindeutig fest steht. Somit ist der Startpunkt, an dem die zu überlagernde Kurve der Erstverstreckung bei der Nachverstreckung anzusetzen ist, variabel zu halten.

Wird dieser Shift-Parameter in die Anpassung der Überlagerung einbezogen, so kann der Startpunkt der eingebetteten Erstverstreckung möglicherweise auf den analogen Wert für den Beginn der neuen Vorzugsorientierung in der Nachverstreckung deuten.

9.2 Mathematische Durchführung der Überlagerung

Die Überlagerung erfolgt durch Variation der beiden Parameter *LambdaShift* und *LambdaStauch*. Die Anpassung wird durch eine Excel-Solveranpassung realisiert. Die Kurven weisen dann eine gute Deckung auf, wenn die Summe der Abweichungen der $\langle P_2 \rangle(\lambda)$ -Werte über den gemeinsamen Wertebereich möglichst nahe Null ist. Aus technischen Gründen wird die Auftragung vor der Anpassung invertiert, um die Variation der beiden λ -Werte durch Excel zu vereinfachen. Die Abweichung der Daten voneinander wird über folgende Formel beurteilt.

$$(59) \quad \text{Abweichung } \sigma = \sum_n \left(\left(\frac{\lambda_{1,\text{mod}}(\langle P_2 \rangle_{1,n}) - \lambda_2(\langle P_2 \rangle_{2,n})}{\lambda_{1,\text{mod}}(\langle P_2 \rangle_{1,n})} \right)^2 \right)$$

Die Anpassung erfolgt mit dem Ziel, σ gegen Null gehen zu lassen.

Da die mathematische Abbildung von λ auf $\langle P_2 \rangle$ durch das lokale Maximum in $\langle P_2 \rangle_2$ nicht eindeutig ist, wurde manuell eine Ausschlussgrenze von Werten eingeführt, deren λ -Werte kleiner als die λ -Werte sind, in denen das lokale Maximum in $\langle P_2 \rangle$ liegt.

Die Deckung der beiden Verstreckkurven kann somit durch den folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$(60) \quad \langle P_2 \rangle_2(\lambda_2) = \langle P_2 \rangle_1(\lambda_1 \cdot \text{Lambdastauch} + \text{LambdaShift})$$

9.3 Ergebnisse der Überlagerung

Die folgenden Grafiken sind Beispiele für Ergebnisse der Kurvenüberlagerung. Die blaue Kurve gibt den Orientierungsverlauf der Nachverstreckung wieder, die rote Kurve den Orientierungsverlauf der Erstverstreckung.

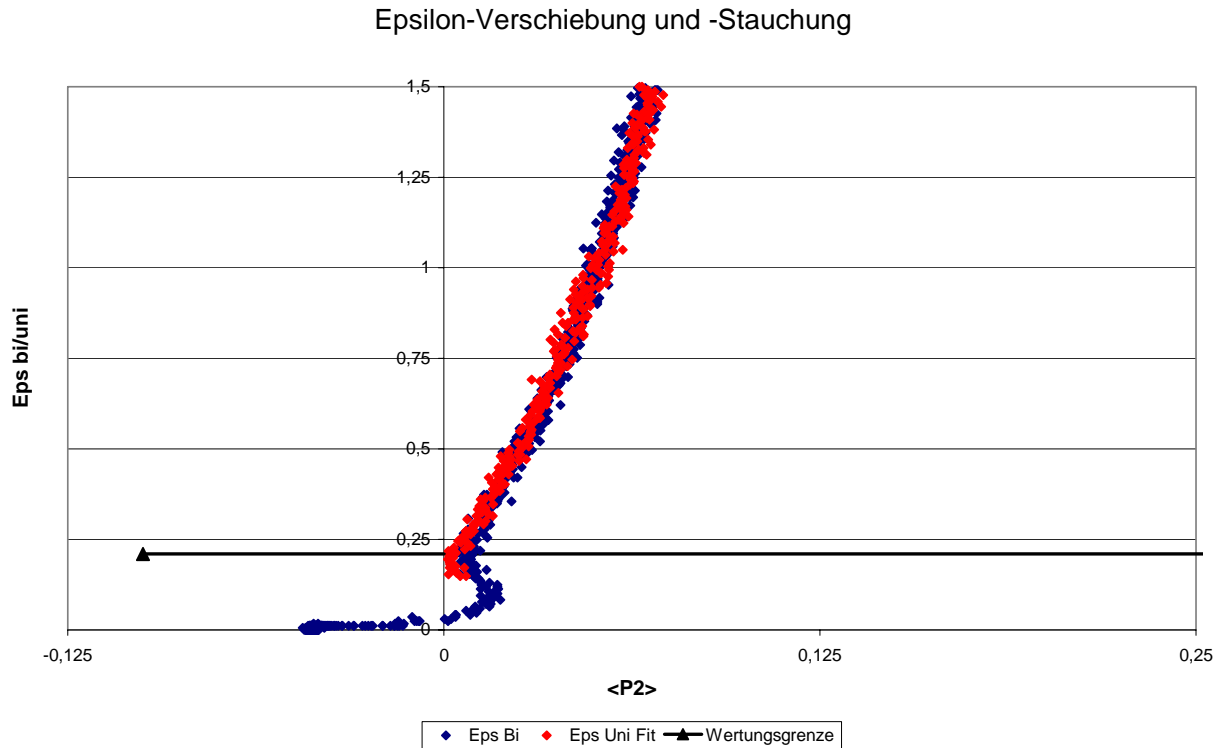


Abbildung 31: Überlagerung der Orientierungskurven;
 $\Lambda_{\text{Stauch}} = 1,45$, $\Lambda_{\text{Shift}} = 0,15$
 Rot: $T_1 = 83^\circ\text{C}$; $x_1 = 0,1\%/s$; $\lambda_1 = 2,0$
 Blau: $T_2 = 83^\circ\text{C}$; $x_2 = 0,1\%/s$; $\lambda_2 = 2,5$

Epsilon-Verschiebung und -Stauchung

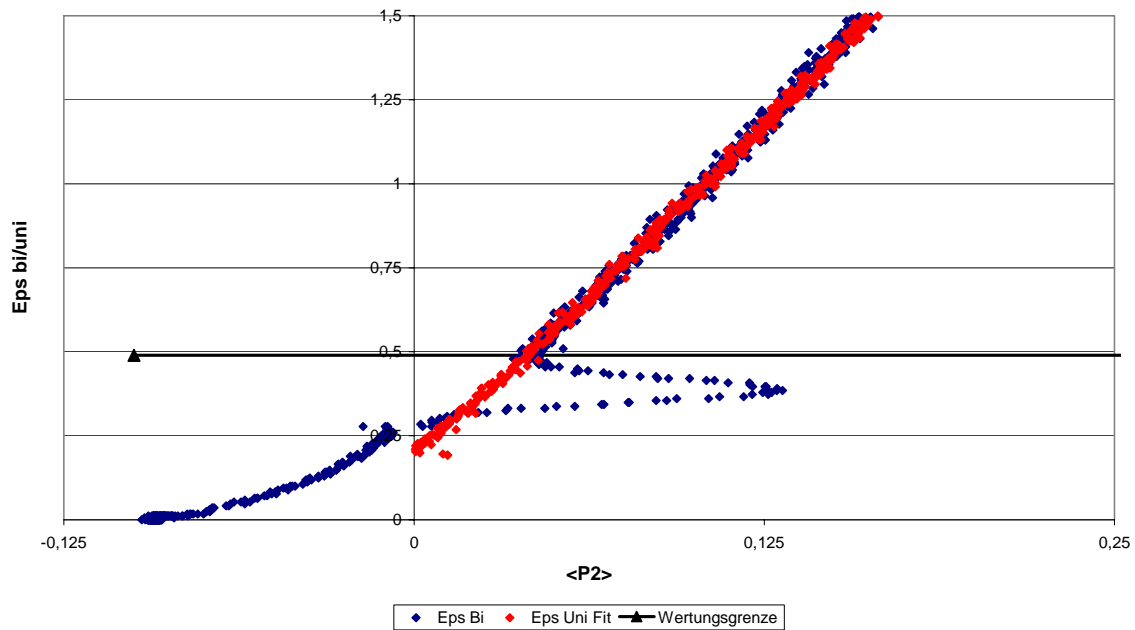


Abbildung 32: Überlagerung der Orientierungskurven
 $\Lambda_{\text{Stauch}} = 1,1$; $\Lambda_{\text{Shift}} = 0,19$
 Rot: $T_1 = 77^\circ\text{C}$; $x_1 = 0,1\%/s$; $\lambda_1 = 2,5$
 Blau: $T_2 = 77^\circ\text{C}$; $x_2 = 0,1\%/s$; $\lambda_2 = 2,5$

Epsilon-Verschiebung und -Stauchung

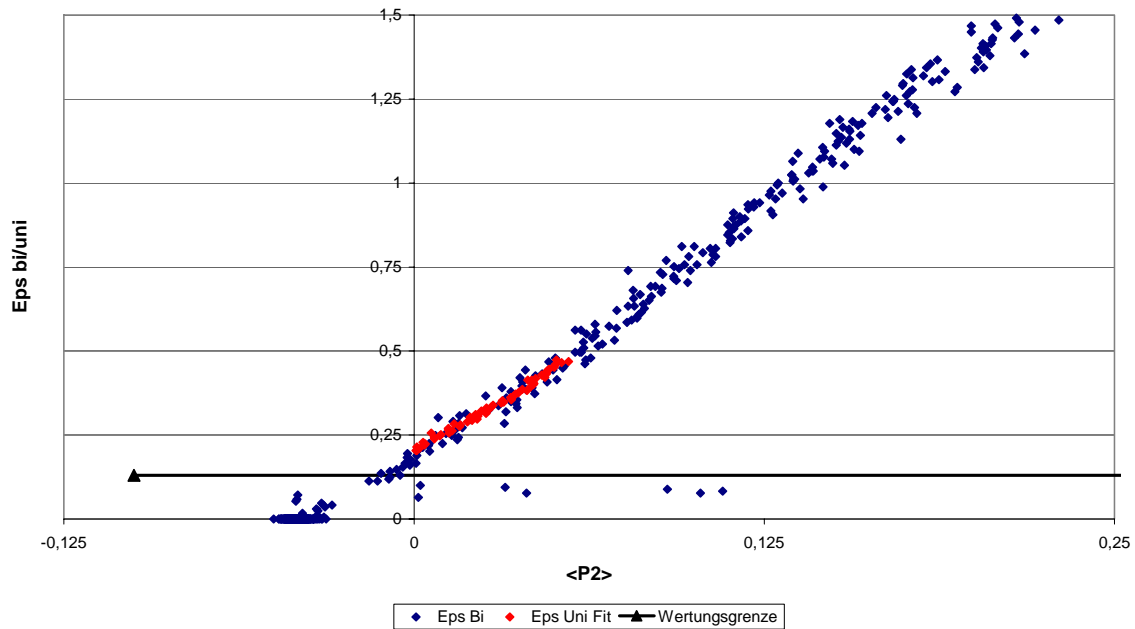


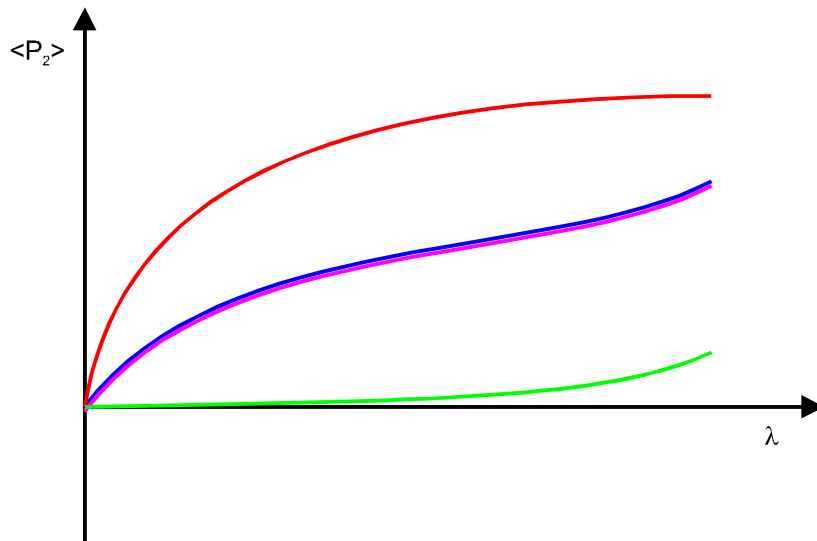
Abbildung 33: Überlagerung der Orientierungskurven
 $\Lambda_{\text{Stauch}} = 0,55$, $\Lambda_{\text{Shift}} = 0,2$
 Rot: $T_1 = 83^\circ\text{C}$; $x_1 = 0,3\%/s$; $\lambda_1 = 1,5$
 Blau: $T_2 = 77^\circ\text{C}$; $x_2 = 0,2\%/s$; $\lambda_2 = 2,5$

Die meisten Kurven weisen eine gute Überlagerung im gemeinsamen Wertebereich auf und zeigen gemeinsame Charakteristika in den Kurvenverläufen.

10 Anwendung der Orientierungsmodelle

10.1 Modellierung der $\langle P_2 \rangle$ -Verläufe durch Kristallit- und Segmentorientierungsmodell

Der Orientierungsverlauf für $\langle P_2 \rangle$ bei der Verstreckung resultiert aus der Überlagerung eines Kristallit- und des Segmentorientierungsmodells, dargestellt in der folgenden Grafik.



Die blaue Kurve gibt den Orientierungsparameter $\langle P_2 \rangle$ wieder, die rote Kurve entspricht einem Modellverlauf für die Kristallitorientierung (Kratky, Gaylord), und die grüne Kurve resultiert aus dem Modell der Segmentorientierung. Nach Anpassung der Werte N und x_{krist} resultiert im Idealfall die lila Kurve als Summe aus den Anteilen der beiden Modelle am Orientierungsverhalten.

Kristallitorientierungsmodell nach Kratky (46);

$$\langle P_2 \rangle = \frac{2\lambda_1^3 + 1 - 3\lambda_1^3 \frac{\arctan \sqrt{\lambda_1^3 - 1}}{\sqrt{\lambda_1^3 - 1}}}{2(\lambda_1^3 - 1)}$$

Kristallitorientierungsmodell nach Gaylord (47):

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \left(3 \frac{\lambda_1^3}{2 + \lambda_1^3} - 1 \right)$$

Segmentorientierungsmodell (48):

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{5N} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) + \frac{1}{25N^2} \left(\lambda_1^4 + \frac{\lambda_1}{3} - \frac{4}{\lambda_1^2} \right) + \frac{1}{35N^3} \left(\lambda_1^6 + \frac{3\lambda_1^3}{5} - \frac{8}{5\lambda_1^3} \right)$$

Die jeweiligen Anteile fließen in die Gesamtorientierung ein anhand des Wichtungsfaktors x_{krist} . Somit sind zwei Kombinationen der Modelle möglich:

$$(61) \quad \langle P_2 \rangle_{\text{Gesamt}} = x_{\text{krist}} \cdot \langle P_2 \rangle_{\text{Kratky}} + (1 - x_{\text{krist}}) \langle P_2 \rangle_{\text{Segment}}$$

$$(62) \quad \langle P_2 \rangle_{\text{Gesamt}} = x_{\text{krist}} \cdot \langle P_2 \rangle_{\text{Gaylord}} + (1 - x_{\text{krist}}) \langle P_2 \rangle_{\text{Segment}}$$

Parameter für die Modellierung sind also die Kuhn-Länge N im Segmentorientierungsmodell sowie der Kristallinitätsgrad x_{krist} .

10.2 Auswertung der Modellierung

Sowohl die Erstverstreckung als auch die Nachverstreckungen wurden mittels der o.a. Modelle untersucht. Es ergaben sich folgende Werte:

10.2.1 Ergebnisse der Erstverstreckung

Die folgenden Tabellen zeigen die bei der Anpassung gewonnenen Modellparameter.

Die vier ersten Tabellen zeigen die Werte für die Segmentzahl N zwischen den Kristalliten für die Anpassung des kristallinen Verhaltens mit dem Modell nach Kratky (Uni N Kratky) und den Anteil des Polymers, der sich dem Kristallitorientierungsmodell entsprechend verhält (Uni x_{krist} Kratky), sowie analog beides für die Anpassung nach dem Gaylord-Modell (Uni N Gaylord bzw. Uni x_{krist} Gaylord). Die Ergebnisse stellen Mittelwerte über alle Anpassungen dar, jeder Wert besteht aus mindestens 3 Einzelergebnissen.

Mittelwert (N Kratky)		Verstreckgrad λ_1		
Temperatur T_1	Verstreckrate x_1	1,5	2	2,5
77°C	0,1	6100,2	11,2	9,8
	0,2	36,5	10,5	10,5
	0,3	1956,7	10,4	8,5
80°C	0,1	1745,1	987,6	30,2
	0,2	1256,4	18,6	11,9
	0,3	176,4	22,9	7233,6
83°C	0,1	1760,6	2556,3	2440,0
	0,2	2230,3	1062,1	1634,8
	0,3	1223,5	919,2	2320,1

Tabelle 3: Ergebnisse der Modellierung nach Kuhn/Grün und Kratky: N

Mittelwert (x_{krist} Kratky)		Verstreckgrad λ_1		
Temperatur T_1	Verstreckrate x_1	1,5	2	2,5
77	0,1	0,29	0,22	0,19
	0,2	0,28	0,20	0,25
	0,3	0,35	0,26	0,23
80	0,1	0,19	0,19	0,17
	0,2	0,21	0,22	0,17
	0,3	0,24	0,21	0,28
83	0,1	0,17	0,17	0,17
	0,2	0,18	0,22	0,18
	0,3	0,21	0,22	0,20

Tabelle 4: Ergebnisse der Modellierung nach Kuhn/Grün und Kratky: x_{krist}

Mittelwert (N Gaylord)		Verstreckgrad λ_1		
Temperatur T_1	Verstreckrate x_1	1,5	2	2,5
77	0,1	838,9	10,0	9,1
	0,2	49,8	9,6	9,2
	0,3	1524,4	9,3	8,0
80	0,1	910,0	30,3	19,9
	0,2	1276,3	13,9	10,7
	0,3	270,6	16,3	7500,9
83	0,1	1514,6	1122,1	372,9
	0,2	1955,7	36,1	42,9
	0,3	946,0	29,5	5779,9

Tabelle 5: Ergebnisse der Modellierung nach Kuhn/Grün und Gaylord: N

Mittelwert (x_{krist} Gaylord)		Verstreckgrad λ_1		
Temperatur T_1	Verstreckrate x_1	1,5	2	2,5
77	0,1	0,17	0,11	0,10
	0,2	0,16	0,10	0,13
	0,3	0,20	0,13	0,12
80	0,1	0,11	0,09	0,08
	0,2	0,12	0,11	0,09
	0,3	0,14	0,11	0,16
83	0,1	0,10	0,10	0,09
	0,2	0,11	0,11	0,09
	0,3	0,12	0,11	0,11

Tabelle 6: Ergebnisse der Modellierung nach Kuhn/Grün und Gaylord: x_{krist}

Die vier Tabellen zeigen, dass die Anpassung der Erstverstreckung trotz augenscheinlich guter Modellierung des Orientierungsverlaufs nur wenig aussagekräftige Daten hervorbringt. Viele der Werte für N sind zu hoch und es ist keine eindeutigen Abhängigkeiten von den Verstreckparametern erkennbar. Der Anteil x_{krist} scheint insgesamt mit höheren Verstrecktemperaturen und mit höheren Verstreckgraden zu sinken, während er bei schnellerer Verstreckrate zu steigen scheint.

10.2.2 Ergebnisse der Nachverstreckung

Mittelwert von Bi N Kratky

T Nachverstreckung	Rate der Nachverstreckung		
	$x_1=0,1$	$x_2=0,2$	$x_3=0,3$
77°C	14,6	9,8	7,7
80°C	60,8	3665,0	2500,4
83°C	1227,2	2152,8	696,0

Mittelwert von Bi x_{krist} Kratky

T Nachverstreckung	Rate der Nachverstreckung		
	$x_1=0,1$	$x_2=0,2$	$x_3=0,3$
77°C	0,17	0,24	0,26
80°C	0,13	0,21	0,22
83°C	0,09	0,17	0,16

Mittelwert von Bi N Gaylord

T Nachverstreckung	Rate der Nachverstreckung		
	$x_1=0,1$	$x_2=0,2$	$x_3=0,3$
77°C	11,5	8,6	7,1
80°C	19,2	28,2	17,0
83°C	154,4	38,9	25,9

Mittelwert von Bi xKrist Gaylord

T Nachverstreckung	Rate der Nachverstreckung		
	x1=0,1	x2=0,2	x3=0,3
77°C	0,08	0,12	0,13
80°C	0,06	0,11	0,11
83°C	0,05	0,09	0,08

Die Daten der Nachverstreckung sind, besonders bezüglich x_{krist} , durchaus aussagekräftig.

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Kettenflexibilität ansteigt, repräsentiert durch die Segmentzahl N der Ketten zwischen den kristallinen Bereichen. Eine Erhöhung der Verstreckrate führt zu einer Versteifung der Ketten.

Auch beim Wichtungsfaktor x_{krist} sind zwei Abhängigkeiten zu sehen: eine höhere Temperatur regt die Ketten zu erhöhter Bewegung an. Hierdurch verkleinert sich der Bereich um die Kristallite, in dem die Molekülketten lokalisiert sind, die sich nach dem Kristallitorientierungsmodell verhalten. Eine höhere Verstreckrate bewirkt hingegen eine Zunahme des Anteils der Kristallitorientierung.

10.3 Überlagerung der Orientierungskurven und der Modelle

Die Erstverstreckung ist eine Verstreckung einer räumlich isotropen Folie. Sie wird durch die Deformation der Erstverstreckung in deren Verstreckrichtung vorzugsorientiert. Nach dem Drehen der Folie um 90° und Start der Nachverstreckung wird die neue Deformation zunächst eine Umorientierung der Molekülketten verursachen, um ab einem bestimmten Verstreckgrad $\lambda_2 = \lambda_3^0$ die neue Vorzugsorientierung parallel zur Nachverstreckrichtung induzieren.

Unter der Annahme, dass eine augenscheinlich gute Überlagerung der beiden Orientierungsverläufe die Bestätigung dafür ist, dass die Nachverstreckung ihre Vorzugsorientierung eingenommen hat, stellt *LambdaShift* den Punkt λ_3^0 dar, von dem an die Nachverstreckung in Folienebene mit der Erstverstreckung einer isotropen Folie vergleichbar ist. Dann ist λ_3^0 identisch mit *LambdaShift*.

Koordinatenursprung für die Erstverstreckung ist $\lambda_1=0$, Koordinatenursprung für die Nachverstreckung auf der λ_2 -Achse ist *LambdaShift*.

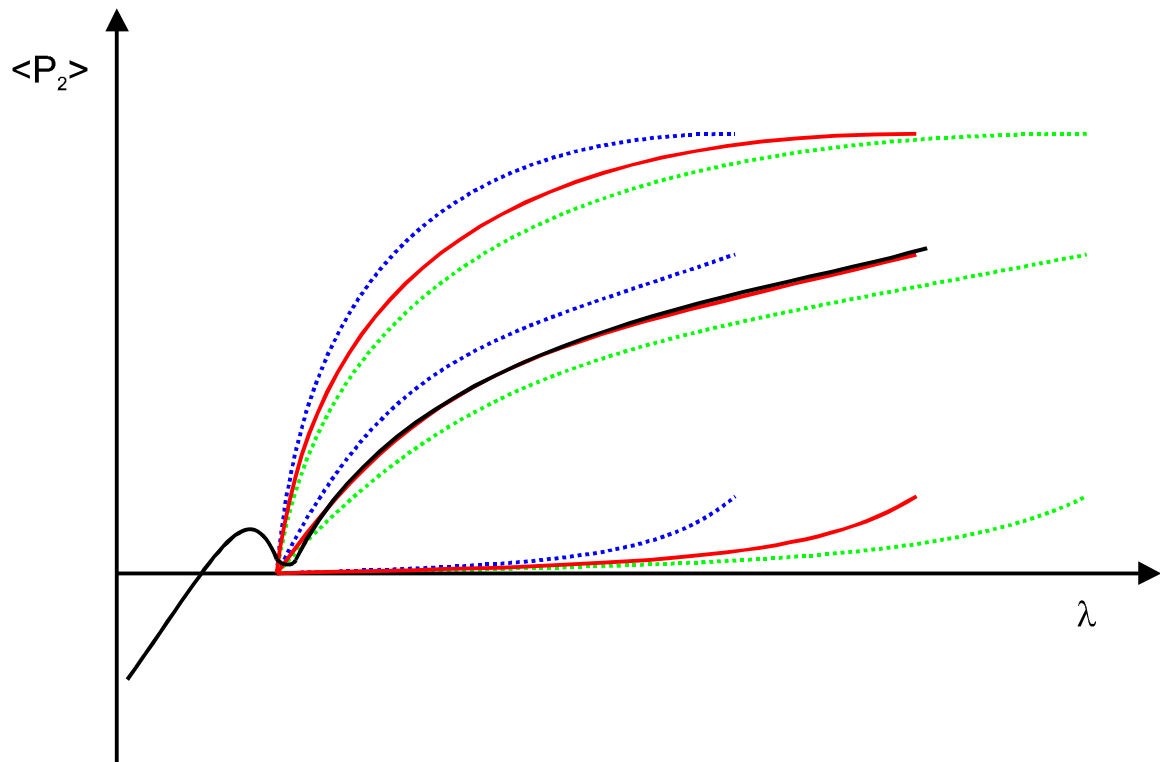


Abbildung 34: Überlagerung der Interpretationsmodelle für die Erst- und die Nachverstreckung

Abbildung 34 zeigt die Anpassung der beiden Verstreckungen im gleichen Koordinatensystem. Die schwarz gezeichnete Kurve ist der Verlauf der Nachverstreckung. Die roten Kurven sind Orientierungsverlauf und die zwei Modellverläufe für die deckungsgleich überlagerten Erstverstreckungen.

10.4 Ergebnisse der Überlagerung

Die Anpassung ist bei fast allen durchgeführten Überlagerungen sehr gut. Die Kurvenverläufe für Erst- und Nachverstreckung sind durch die beiden angepassten Parameter gut zur Deckung zu bringen. In vielen Fällen zeigt sich, dass die beiden Kurven gemeinsame Charakteristika haben, Hierbei handelt es sich z.B. um Steigungsänderungen beim gleichen (modifizierten) Verstreckgrad oder einem sehr harmonischer Verlauf.

LambdaStauch zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von Temperatur, Verstreckgrad oder Verstreckrate der Erst- oder der Nachverstreckung. Im günstigen Fall kann von Tendenzen einer Korrelation gesprochen werden.

Versuche mit normierten Größen, die *LambdaShift* und/oder *LambdaStauch* beinhaltet haben, zeigten keine direkte Korrelation mit Verstreckparametern.

10.4.1 Einfluss der Erstverstreckung auf die Lage von *LambdaShift* und *LambdaStauch*

10.4.1.1 *LambdaShift*

Die folgende Grafik zeigt die Abhängigkeit der Lage von *LambdaStauch* vom Orientierungswert $\langle P_2 \rangle$ der Erstverstreckung.

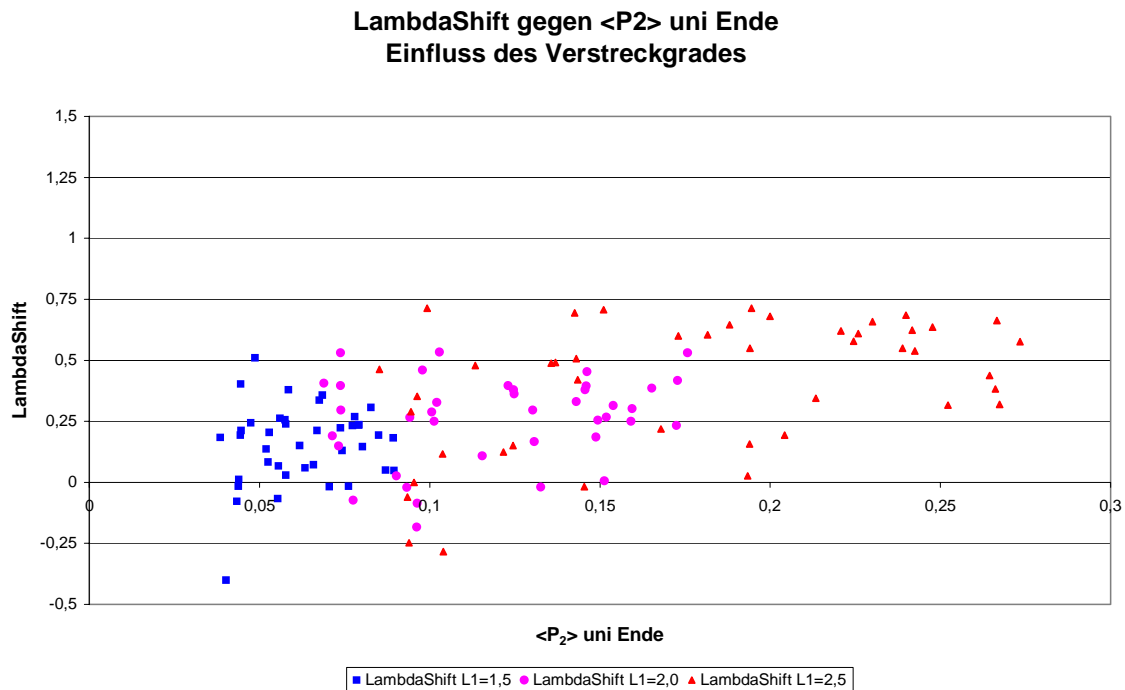


Abbildung 35: Einfluss der Erst-Orientierung auf die Lage von *LambdaShift*

Anhand der farblichen Markierung ist wie erwartet zu erkennen, dass höhere Orientierungen tendenziell durch höhere Erstverstreckungen zu erzeugen sind.

Obwohl die Streuung der Werte recht hoch ist, lässt sich weiterhin erkennen, dass eine höhere Orientierung am Ende der Erstverstreckung einen höheren Wert von *LambdaStauch* begünstigt. Dies ist verständlich, wenn *LambdaStauch* der Dehnungszustand ist, von dem an eine Umorientierung von der vorherigen Verstreckrichtung in die Verstreckrichtung der Nachverstreckung abgeschlossen ist. Eine höhere Orientierung in Erstverstreckrichtung muss dann durch eine höhere Nachverstreckung kompensiert werden.

Negative Werte von *LambdaStauch* würden dieser Argumentation zufolge bedeuten, dass bereits vor Beginn der Nachverstreckung eine Änderung der Vorzugsorientierung stattgefunden hat. Dies muss bei Richtigkeit dieser Annahme bereits während der Aufheizung der Folien geschehen sein. Hier besteht ein Interpretationsproblem.

10.4.1.2 *LambdaStauch*

In der folgenden Grafik ist der Einfluss der Orientierung am Ende der Erstverstreckung auf *LambdaStauch* dargestellt. Es zeigt sich eine hohe Datenstreuung, die eine Interpretation erschwert. Auffällig ist jedoch, dass höhere Orientierungen am Ende der Erstverstreckungen den Minimalwert für *LambdaStauch* anheben, sodass *LambdaStauch* tendenziell größer ist, je größer die Endorientierung ist.

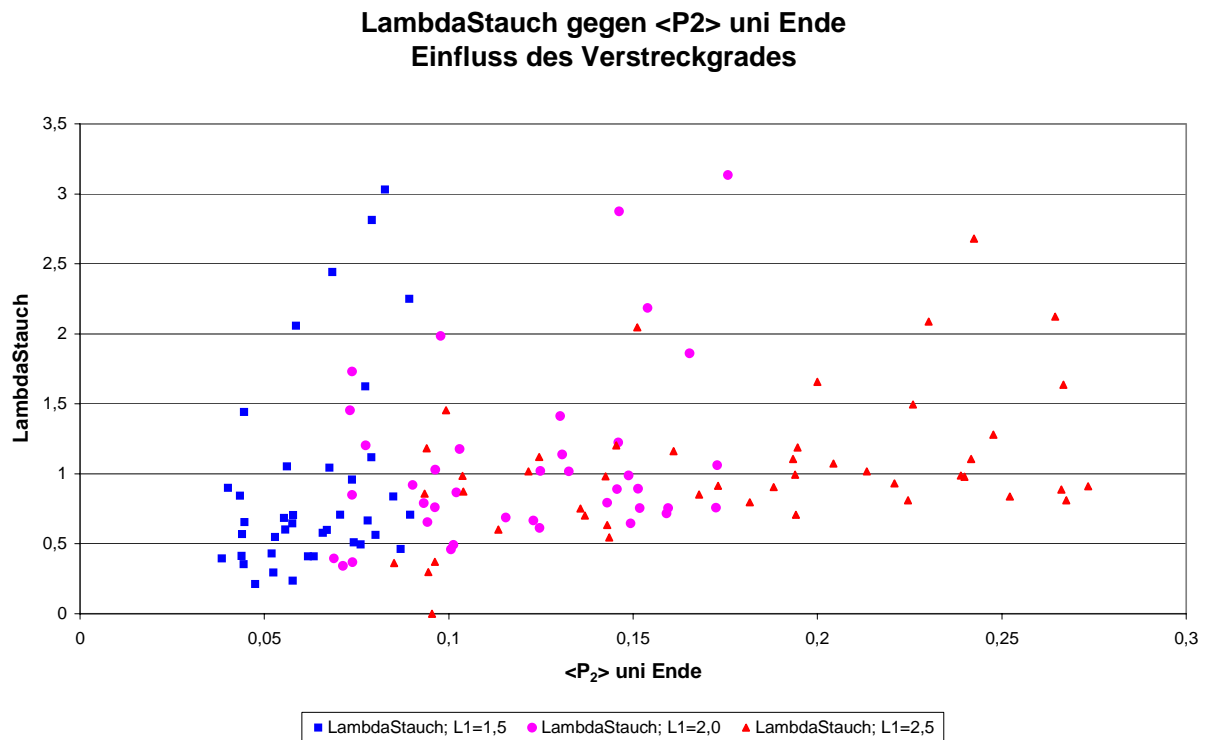


Abbildung 36: Korrelation von *LambdaStauch* mit der Orientierung am Ende der Erstverstreckung; die drei Einfärbungen markieren den Erstverstreckgrad

10.4.2 Korrelation von *LambdaShift* und *LambdaStauch* mit Daten der Modell-anpassung

Die Modellanpassung liefert die Werte für den Kristallinitätsgrad und die Anzahl der Kuhn-Segmente für die verstreckte Folie, jeweils für die Erst- und die Nachverstreckung.

Weder *LambdaShift* noch *LambdaStauch* zeigen eine direkte Abhängigkeit von einzelnen dieser Werte. Es sind jedoch Anhängigkeiten vom Quotienten der Kristallinitätsgrade erkennbar. Sie sind in den folgenden Grafiken dargestellt.

LambdaStauch gegen Quotient der Kristallinitätsgrade

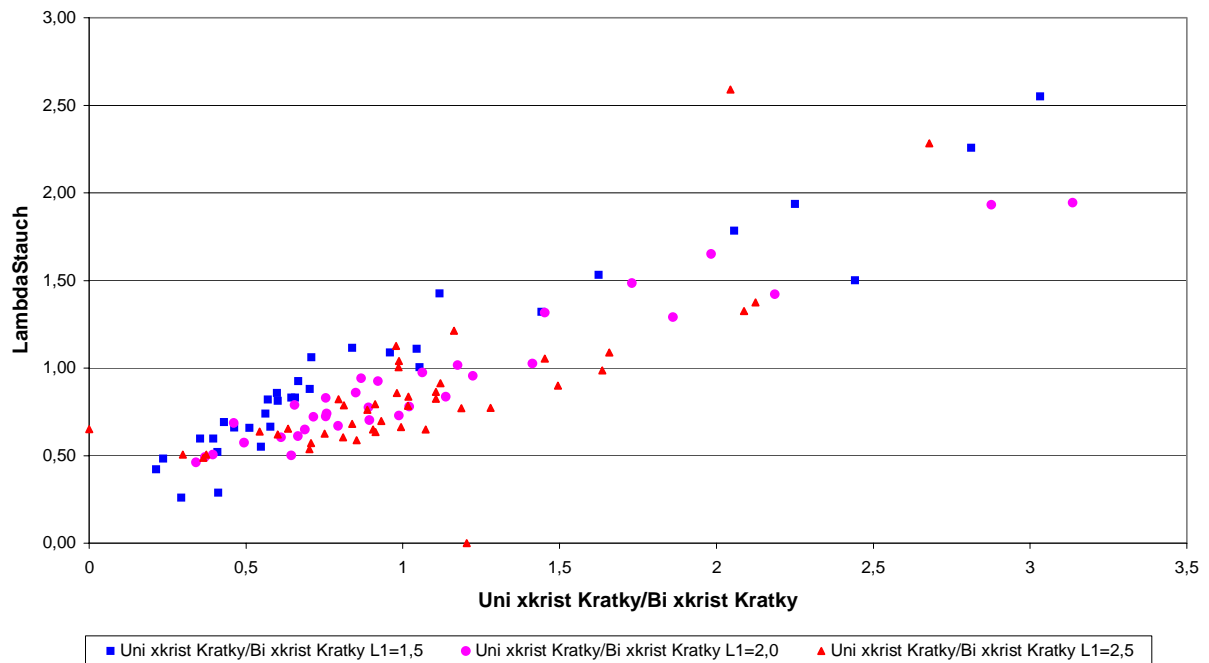


Abbildung 37: Korrelation von LambdaStauch mit dem Quotienten der Wichtungsfaktoren x_{krist} Kratky Einfluss des Erstverstreckgrades

LambdaStauch gegen Quotient der Kristallinitätsgrade

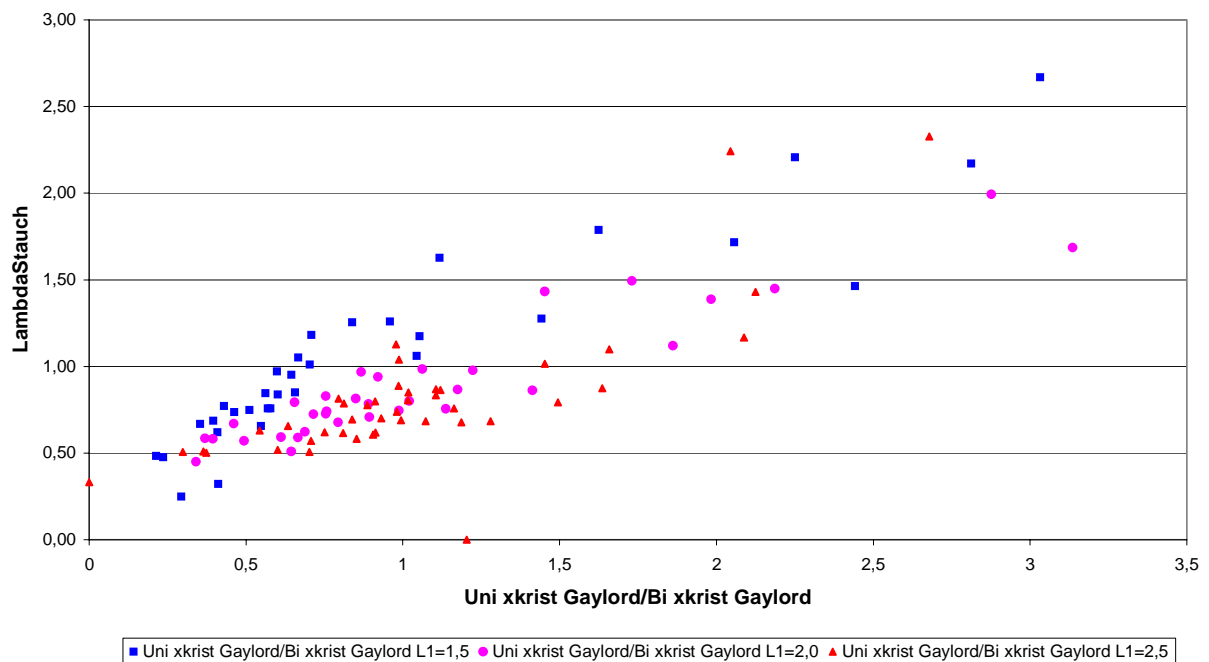


Abbildung 38: Korrelation von LambdaStauch mit dem Quotienten der Wichtungsfaktoren x_{krist} Gaylord Einfluss des Erstverstreckgrades

Abbildung 37 zeigt die Auftragung des *LambdaStauch*-Faktors gegen den Quotienten der beiden ermittelten Kristallinitätsgrade nach dem Kratky-Modell, Abbildung 38 denjenigen nach dem Gaylord-Modell.

Zunächst ist zu erkennen, dass *LambdaStauch* mit einer gewissen Streuung proportional zum Quotienten ansteigt. Als weitere Information zeigt die Grafik den Verstreckgrad der Erstverstre-ckung. Hier scheint eine zusätzliche Abhängigkeit der Auftragung vom Erstverstreckgrad zu bestehen. Es scheint, als würde ein Verstreckgrad von 1,5 einen konvexen Anstieg begünstigen, und als würde ein Verstreckgrad von 2,5 einen konkaven Anstieg begünstigen. Bei den Werten, die über das Gaylord-Modell ermittelt worden sind, ist dies noch deutlicher.

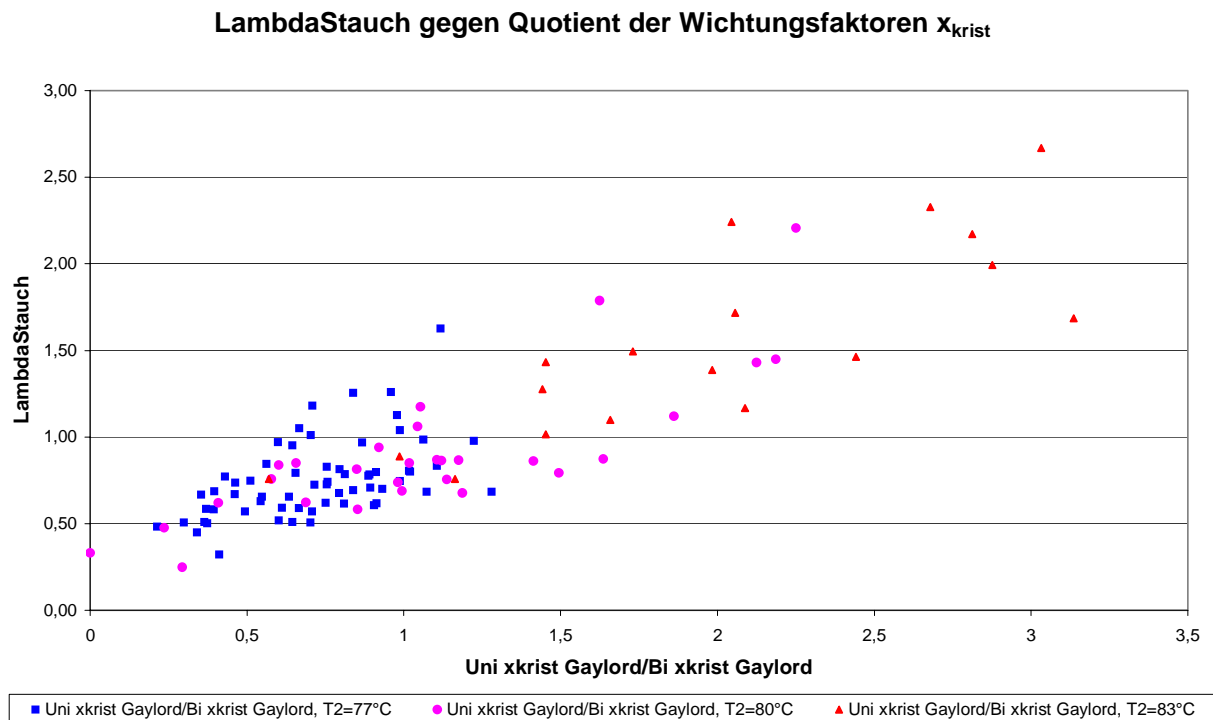


Abbildung 39: Einfluss der Nachverstrecktemperatur auf die Korrelation

Eine andere Auftragung legt einen Einfluss der Nachverstrecktemperatur nahe. Geringere Werte für *LambdaStauch* sind demnach für Quotientenwerte kleiner als 1 zu erwarten, d.h. wenn der Kristallinitätsgrad der Nachverstreckung höher ist als der Kristallinitätsgrad der Erstverstre-ckung.

11 Synergie von Kraft- und Orientierungsformationen

Sowohl die Orientierungsinformationen als auch die Kraftinformationen werden simultan bei gleicher Auflösung erfasst, was Querschlüsse und den Zugang zu Zusatzinformationen ermöglicht.

Wie bereits gezeigt, hat die Nachverstreck-Temperatur einen großen Einfluss auf den Spannungsverlauf während der Nachverstreckung. Proben, die bei 77°C deformiert wurden, zeigen keine erkennbaren Gemeinsamkeiten im Spannungs- und im Orientierungsverlauf.

Anders bei Proben, die bei 83°C (80°C) gezogen worden sind. Hier zeigen sich geringe Beeinflussungen des Spannungsverlaufes während der Dehnungsphase vor λ_2^0 .

Die folgenden Diagramme sollen dies veranschaulichen. In ihnen wird der Verlauf des Orientierungsparameters $\langle P_2 \rangle$ (blau) mit dem Verlauf der Spannung (schwarz) verglichen und Gemeinsamkeiten oder Abhängigkeiten hervorgehoben. Rot markierte Datenpunkte zeigen Besonderheiten im Kraftverlauf, die mit dem Orientierungsverlauf in Beziehung zu stehen scheinen.

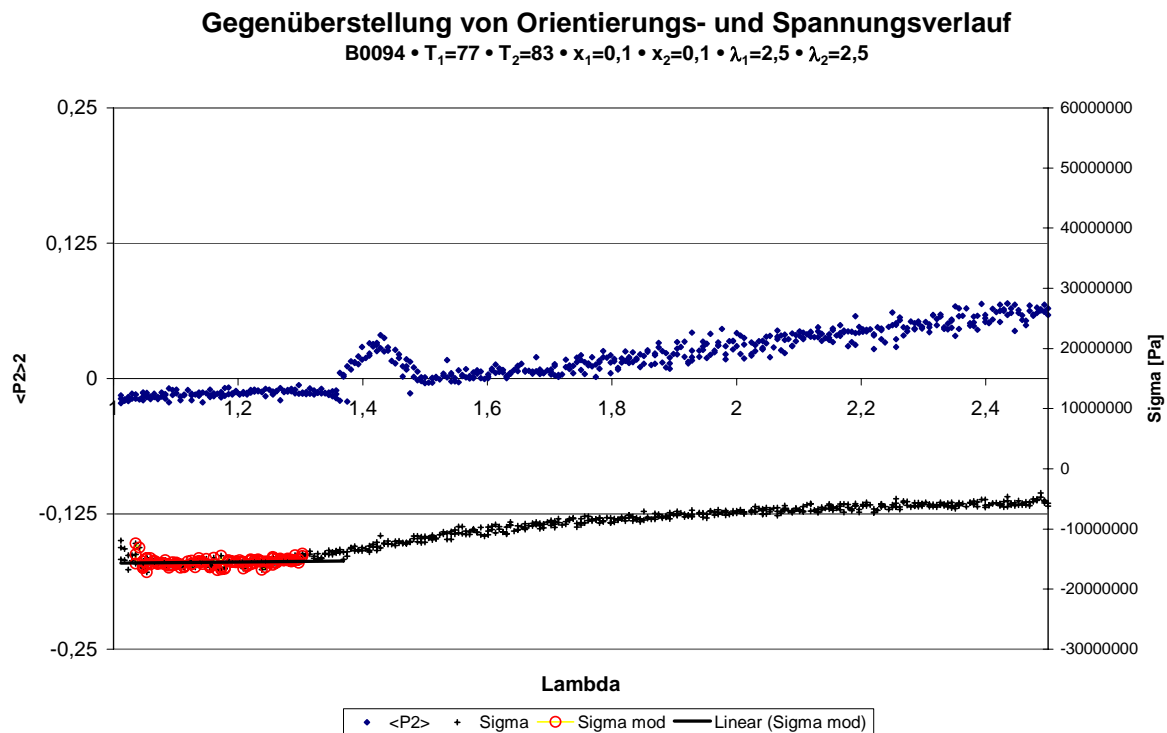


Abbildung 40: Plateauregion während der Umorientierung

Abbildung 40 zeigt ein Beispiel eines häufig auftretenden Orientierungsverlaufs mit deutlichem lokalem Maximum und Nulldurchgang innerhalb des lokalen Maximums. Unter der Annahme,

dass bis zum Nulldurchgang von $\langle P_2 \rangle$ die Umorientierung von der Erstverstreckrichtung in die Nachverstreckrichtung stattfindet, sollte auch der Spannungsabschnitt in diesem Deformationsbereich speziell interpretiert werden.

Der Spannungsverlauf zeigt hier zunächst ein schnelles Abnehmen und danach während der vermuteten Umorientierung einen recht konstanten Spannungswert. Erst kurz vor Beginn des lokalen Maximums beginnt die Spannung deutlich zu steigen und nähert sich bei fortgeschrittener Dehnung einem Grenzwert an.

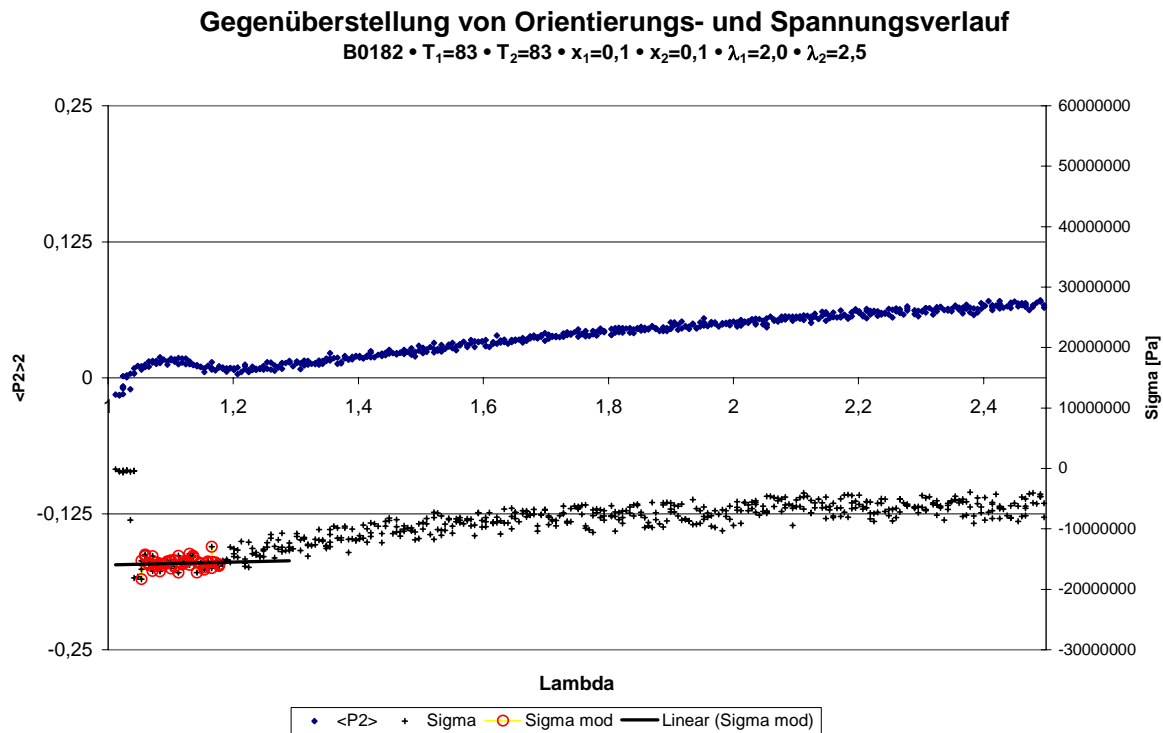


Abbildung 41: Plateauregion während des lokalen Maximums

Bei dieser Messkurve tritt das lokale Maximum schon bei sehr geringer Dehnung auf. Auch hier scheint der Spannungsverlauf in Beziehung zur Orientierung zu stehen, da während des lokalen Maximums die Spannung um einen konstanten Mittelwert schwankt und erst mit Ende des lokalen Maximums ansteigt und sich einem Grenzwert nähert.

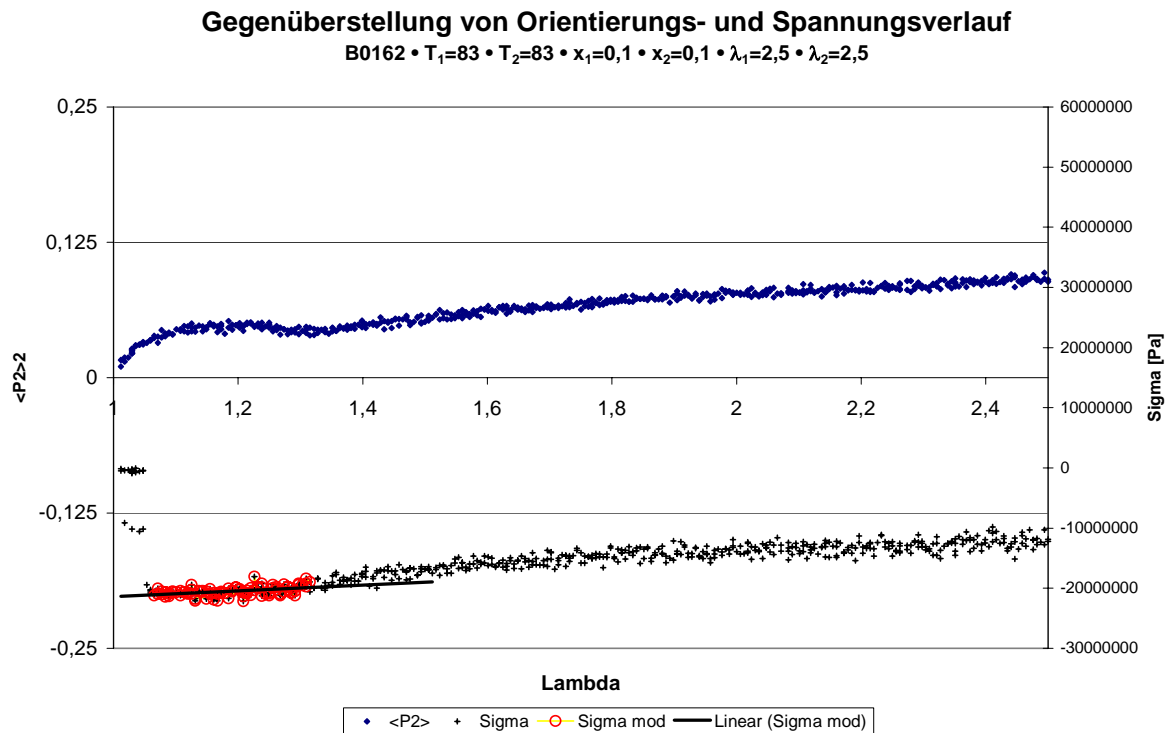


Abbildung 42: Absinken und Wiederansteigen der Spannung während des lokalen Maximums

Bei dieser Messung zeigt sich während des lokalen Maximums ein Abnehmen und Wiederansteigen der Kraft.

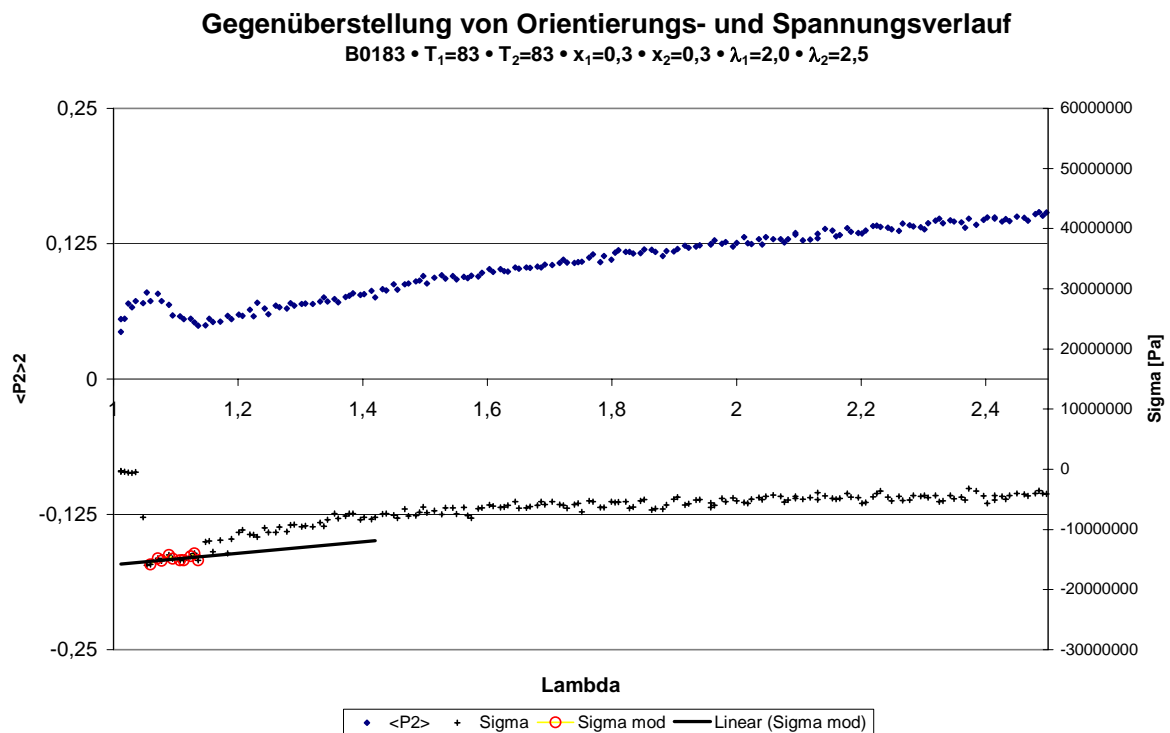


Abbildung 43: Schwacher Anstieg während des lokalen Maximums

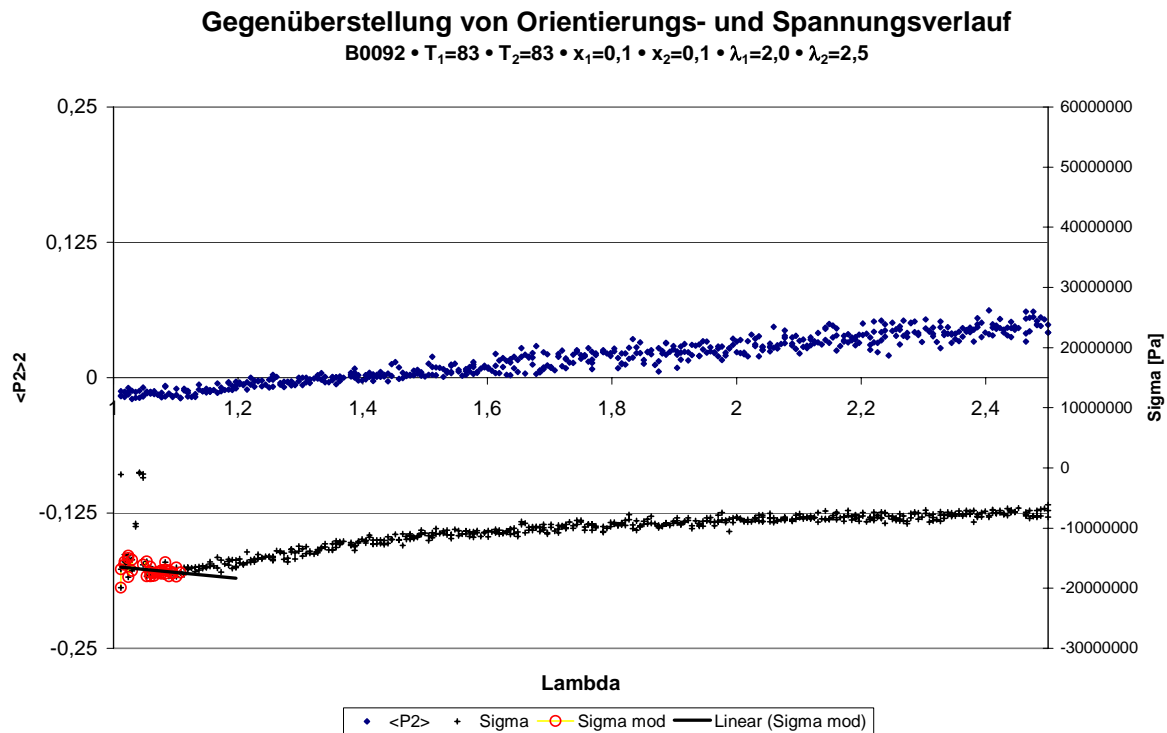


Abbildung 44: Absinken der Spannung analog zum Orientierungsverlauf

Bei dieser Messung fällt die Spannung bis zur Richtungsänderung der Orientierungskurve.

Die Graphen zeigen, dass Spannung und Orientierung in Abhängigkeit von der Lage des Nulldurchgangs bzw. des lokalen Maximums Verläufe zeigen, die nicht vergleichbar sind mit dem Verlauf nach Erreichen positiver $\langle P_2 \rangle$ -Werte. Sowohl Spannung als auch Orientierung deuten auf zwei Bereiche der Deformation hin: einen Umorientierungsprozess, der stattfindet, solange eine Vorzugsorientierung in Erstverstreckrichtung existiert und einen zweiten Prozess, der eine neue Deformation in Nachverstreckrichtung darstellt. Angesichts der geringen Datendichte ist eine Interpretation jedoch nur unzureichend möglich.

12 Interpretationsversuch für den Spannungsverlauf

PET besteht aus Kristalliten, die in eine Matrix aus nicht kristallin verbundenen Molekülketten eingebettet sind. Hierbei sind die einzelnen Molekülketten in einigen Kettenabschnitten kristallin organisiert, liegen in anderen Kettenabschnitten aber amorph vor.

12.1 Feststellung der Fakten

Der Orientierungsparameter $\langle P_2 \rangle$ folgt bei einer Verstrecktemperatur von 77°C einem eindeutigen Trend: höhere Verstreckraten führen zu höheren $\langle P_2 \rangle$ -Werten, die für eine höhere Orientierung in Erstverstreckrichtung steht.

Das Segmentorientierungsmodell nach Kuhn/Grün deutet auf eine Versteifung der Polymerkette bei höheren Verstreckraten hin, repräsentiert durch die Abnahme von N bei höheren Verstreckraten. Parallel hierzu erhöht sich der Anteil an Polymerketten, die sich nach den Kristallitorientierungsmodellen nach Kratky bzw. Gaylord verhalten, sichtbar durch die Zunahme des Faktors x_{krist} beider Modelle bei höheren Verstreckraten.

Der Nulldurchgang λ_2^0 liegt bei der Erstverstecktemperatur von 77°C bei höheren Nachverstreckgraden als bei Erstverstrecktemperaturen von 80 und 83°C. Dies spricht für eine stärkere Vorzugsorientierung in Erstverstreckrichtung bei 77°C. Höhere Erstverstrecktemperaturen verhindern somit eine starke Orientierung bei der Erstverstreckung, wahrscheinlich bedingt durch die höhere Flexibilität der Polymerketten bei höheren Temperaturen.

Das Spannungssignal zeigt je nach Verstrecktemperatur grundsätzlich unterschiedliche Spannungsverläufe. Bei 77°C steigt die Spannung vom Nullwert zunächst steil bis zu einem Maximalwert an. Er ist höher, je höher die Verstreckrate ist. Nach Erreichen des Maximums sinkt die Spannung während der Deformation stetig ab. Schneller verstreckte Folien zeigen höhere Sinkraten in der Spannung als langsamer verstreckte Folien.

Bei Folien, die bei 80 und 83°C verstreckt werden, beginnt die Spannung im Negativen. Abgesehen von Besonderheiten, die sich bei 83°C zeigen, steigt die Spannung mit fortschreitender Dehnung zunächst stärker, danach schwächer und nähert sich einem Grenzwert an.

Messungen, die bei 83°C durchgeführt worden sind, zeigen alle einen Bereich, in dem die Spannung bis zum Abschluss des Maximums in $\langle P_2 \rangle$ annähernd konstant bleibt. Vermutlich erst mit dem Ausbilden einer eindeutigen Vorzugsorientierung in Nachverstreckrichtung beginnt auch bei 83°C die Spannung anzusteigen.

12.2 Interpretation der Daten

Das Verhalten der Spannung ist maßgeblich von der Temperatur bestimmt. Ungeachtet der Ursache für den negativen Startwert bei Beginn der Deformation ist eindeutig, dass die Spannung bei 80 und bei 83°C im Wesentlichen ansteigt, und nicht abfällt, wie es bei 77°C der Fall ist. Auch tritt nur bei 77°C ein Maximum in der Spannung auf, welches bei den höheren Temperaturen nicht zu bemerken ist. Somit kann ein grundsätzlicher, von der Temperatur abhängiger Unterschied im Deformationsmechanismus angenommen werden, der über die Spannungsmessung wahrgenommen werden kann. Durch diesen Mechanismus bewirken Temperaturen von 80 und 83°C eine Zunahme der makroskopischen Steifheit der verstreckten Folie.

Die mittels des Orientierungsparameters $\langle P_2 \rangle$ charakterisierte Orientierung ist von diesem Modell anscheinend nicht betroffen, da dessen Verläufe bei verschiedenen Temperaturen nicht maßgeblich unterscheidbar sind. Zwar richtet sich die Lage des Nulldurchgangs oder die Werte für die angepassten Modelle nach der Orientierung, die durch die Erstverstreckung eingebracht wurde, doch bleibt der Verlauf des Orientierungsparameters bei allen Temperaturen, Verstreckraten und –graden prinzipiell miteinander vergleichbar. Hier scheint also für alle Bedingungen das gleiche Modell gültig zu sein.

Interessant zu wissen ist die Orientierung der Folie während der Verstreckung in den beiden unbelasteten Raumrichtungen senkrecht zur Verstreckrichtung. Die Modellierung der Dicke hat zu dem Ergebnis geführt, dass die Dickenänderung streng genommen nicht dem Modell der volumenkonstanten Verstreckung entspricht. Da die dritte Raumrichtung nicht beobachtet wurde, steht die Klärung aus, ob die Volumenkonstanz durch die Breitenänderung der Folie gewahrt bleibt.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass Segment- und Kristallitorientierungsmodelle das Verhalten der Erstverstreckung nur mangelhaft, das der Nachverstreckung aber befriedigend wiedergeben konnten. Es könnte zwischen Erst- und Nachverstreckung eine Beeinflussung der Folie stattgefunden haben, möglicherweise während der Aufheizphase, die diese Verhaltensänderung bewirkt hat, evtl. durch temperaturabhängige Relaxationsmechanismen.

13 Zusammenfassung

Bei der sequentiell biaxialen Verstreckung von PET ist der Grad der Orientierung der Molekülketten abhängig von Temperatur und Verstreckrate, welche gegenläufig einwirken. Hohe Temperaturen und geringe Verstreckraten führen zu geringen Orientierungswerten für $\langle P_2 \rangle$ bei der Erstverstreckung.

PET zeigt am Ende geringer Dehnungen starke Relaxationen in Spannung und Orientierungsparameter, höhere Dehnungen führen zu starken Relaxationserscheinungen in der Spannung, aber geringen in der Orientierung. Die Orientierung steigt während der Relaxationsphase anhängig von der Temperatur mehr oder weniger stark an. Die Orientierung kann durch Quenchen eingefroren werden.

Die Nachverstreckung des PET zeigt um $\langle P_2 \rangle = 0$ eine Phase gleicher Orientierung in der Folienebene, die Folie ist an diesem Punkt pseudoisotrop. Durch Überlagerung von Orientierungsverläufen der Erstverstreckung ab diesem Punkt kann gezeigt werden, dass der nachfolgende Verlauf dem einer Erstverstreckung entspricht. Mit den Parametern *LambdaShift* und *LambdaStauch*, die sich direkt aus der Überlagerung ergeben, ist eine gute Überlagerung von Erst- und Nachverstreckung möglich.

LambdaShift kennzeichnet den Punkt, an dem die Umorientierung der erstverstreckten Folie abgeschlossen ist und ab dem die Neuorientierung beginnt. Sowohl er als auch *LambdaStauch* sind tendenziell von der Erstorientierung abhängig. Möglicherweise verhindert die Datenpunktstreuung eine Interpretation für Verstreckgrad und Verstreckrate.

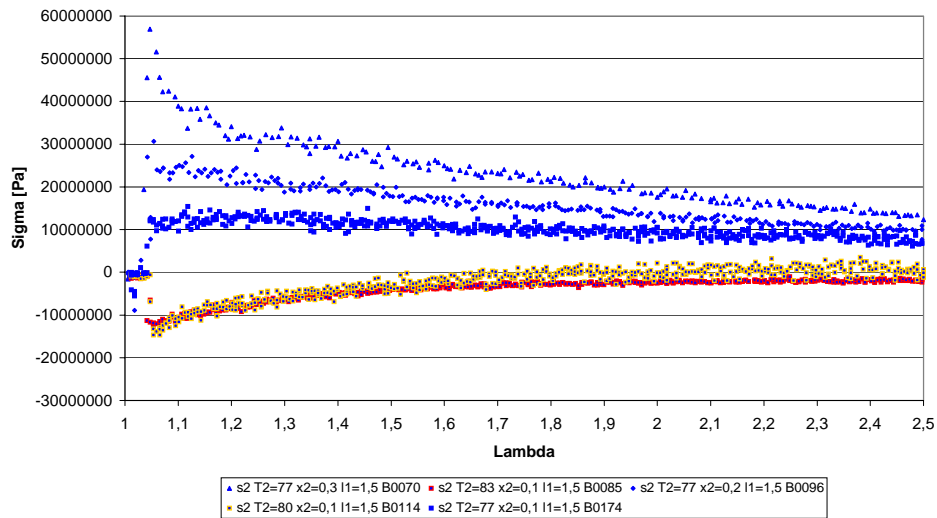
Das Orientierungsverhalten kann durch Modelle der Kristallit- und der Segmentorientierung gut wiedergegeben werden. *LambdaStauch* zeigt eine Abhängigkeit vom Quotienten des Wichtungsfaktors x_{krist} von Erst- und Nachverstreckung.

Die gleichzeitige Messung der Orientierung und der Spannung zeigt, dass während der Umorientierungsphase zu Beginn der Nachverstreckung die Spannung nahezu konstant ist, abhängig von der Temperatur. Während die Spannung bei der Nachverstreckung bei kleiner Temperatur fällt, steigt sie bei wärmeren Temperaturen an.

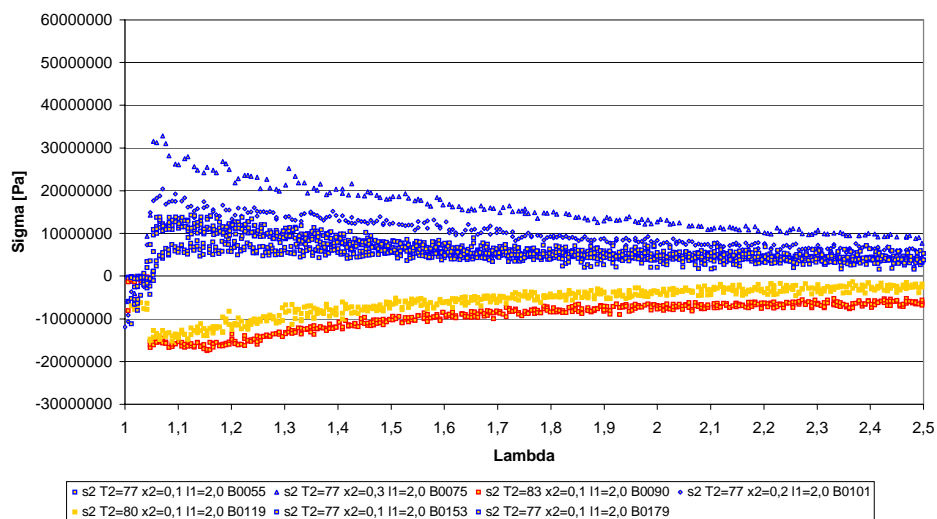
Die normierte Fluoreszenzgesamtintensität ist als Kalibriermaß für die Dicke der Folie geeignet. Durch Vergleich ihres Verlaufs mit dem Modell der volumenkonstanten Verstreckung konnte gezeigt werden, dass die Foliendicke sich bei der Verstreckung nicht diesem Modell entsprechend verhält.

Anhang I: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Nachverstreckung

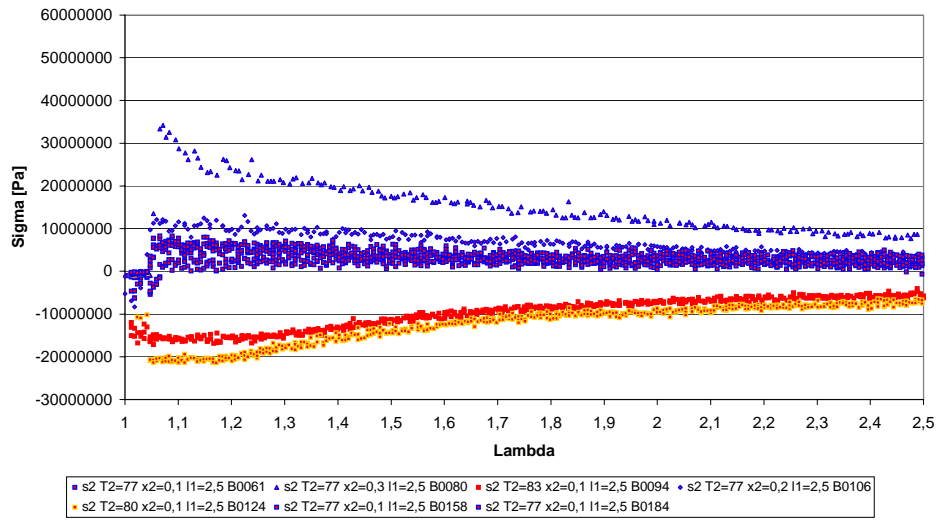
$$\sigma_2 \cdot T_1 = 77^\circ\text{C} \cdot x_1 = 0,1\%/s \cdot \lambda_1 = 1,5$$



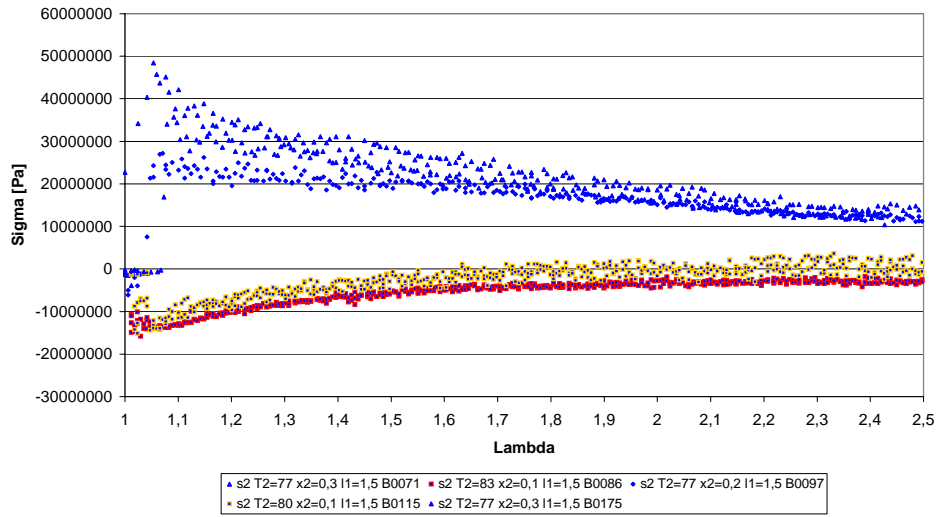
$$\sigma_2 \cdot T_1 = 77^\circ\text{C} \cdot x_1 = 0,1\%/s \cdot \lambda_1 = 2,0$$



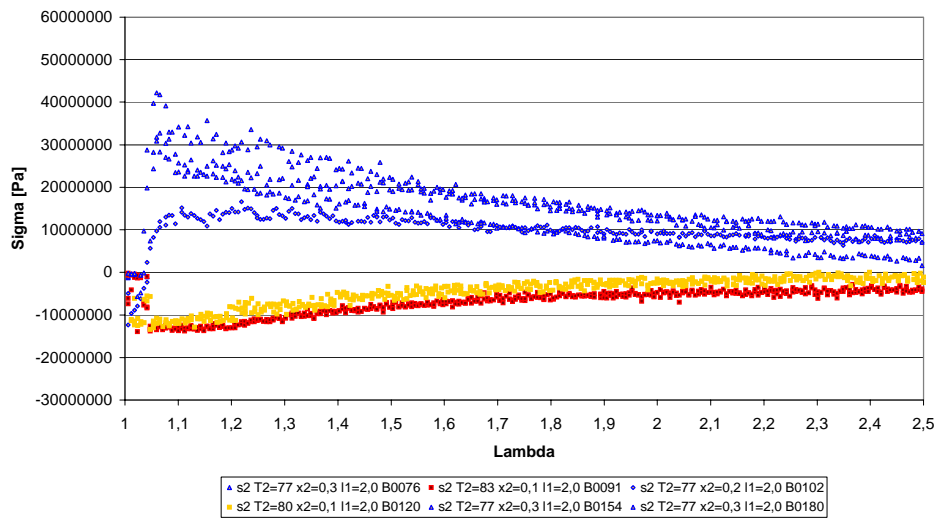
$$\sigma_2 \cdot T_1 = 77^\circ\text{C} \cdot x_1 = 0,1\%/s \cdot \lambda_1 = 2,5$$



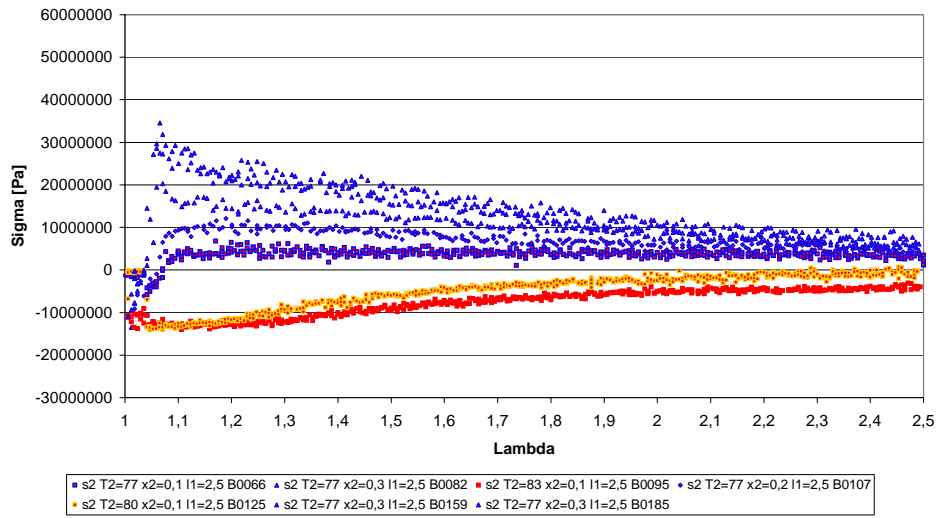
$$\sigma_2 \cdot T_1 = 77^\circ\text{C} \cdot x_1 = 0,3\%/s \cdot \lambda_1 = 1,5$$



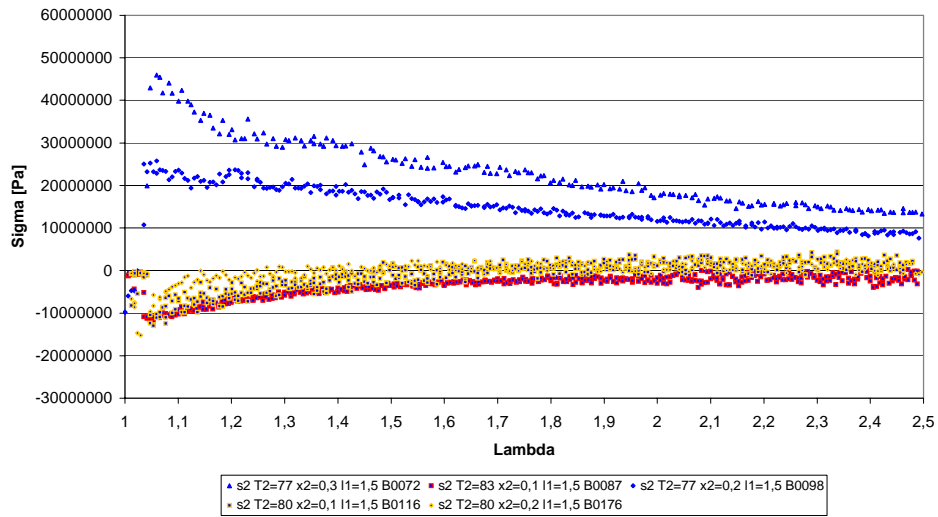
$$\sigma_2 \cdot T_1 = 77^\circ\text{C} \cdot x_1 = 0,3\%/s \cdot \lambda_1 = 2,0$$



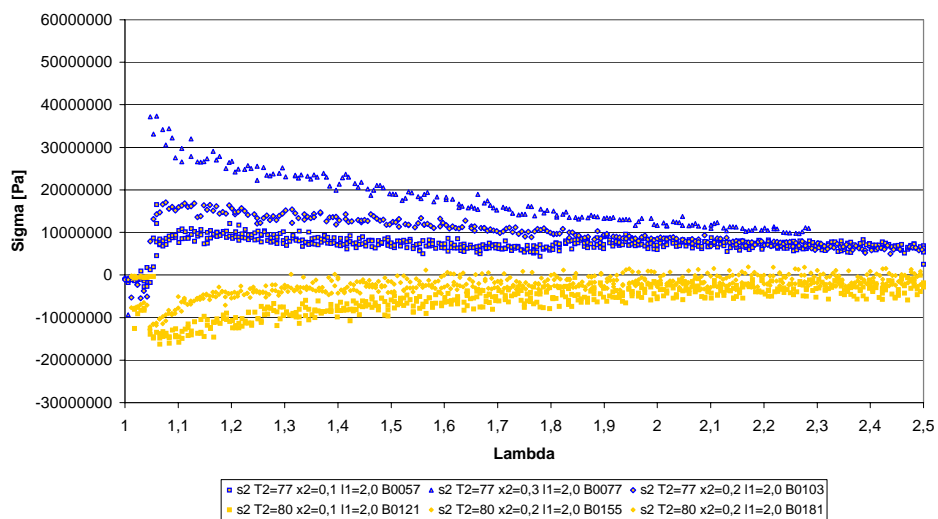
$$\sigma_2 \cdot T_1=77^\circ\text{C} \cdot x_1=0,3\%/s \cdot \lambda_1=2,5$$



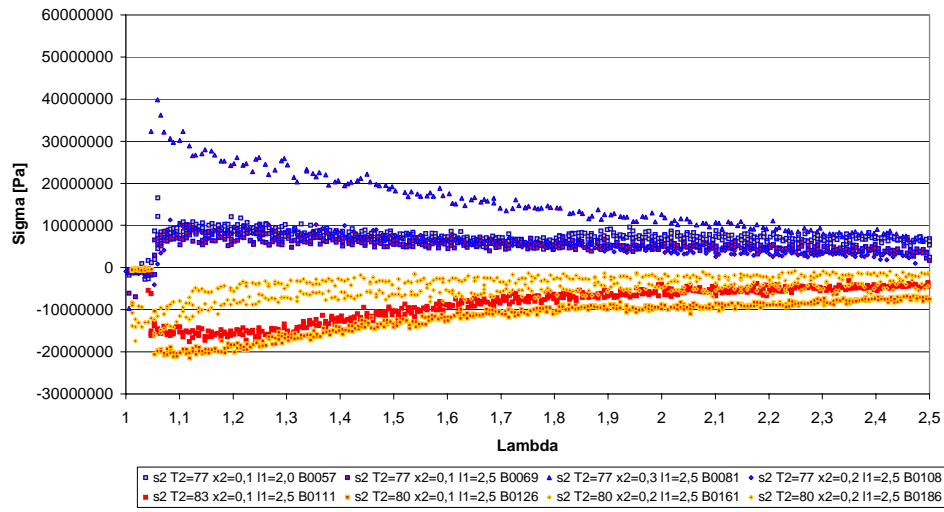
$$\sigma_2 \cdot T_1=80^\circ\text{C} \cdot x_1=0,2\%/s \cdot \lambda_1=1,5$$



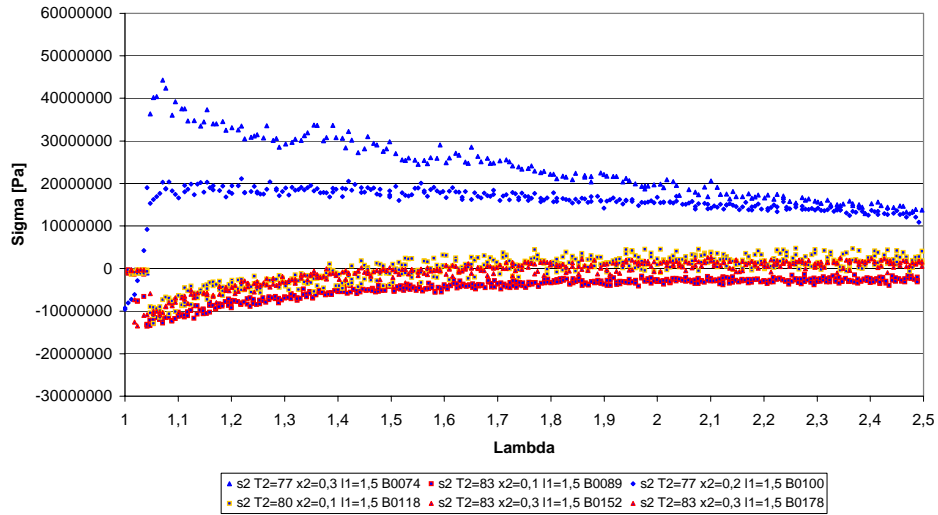
$$\sigma_2 \cdot T_1=80^\circ\text{C} \cdot x_1=0,2\%/s \cdot \lambda_1=2,0$$



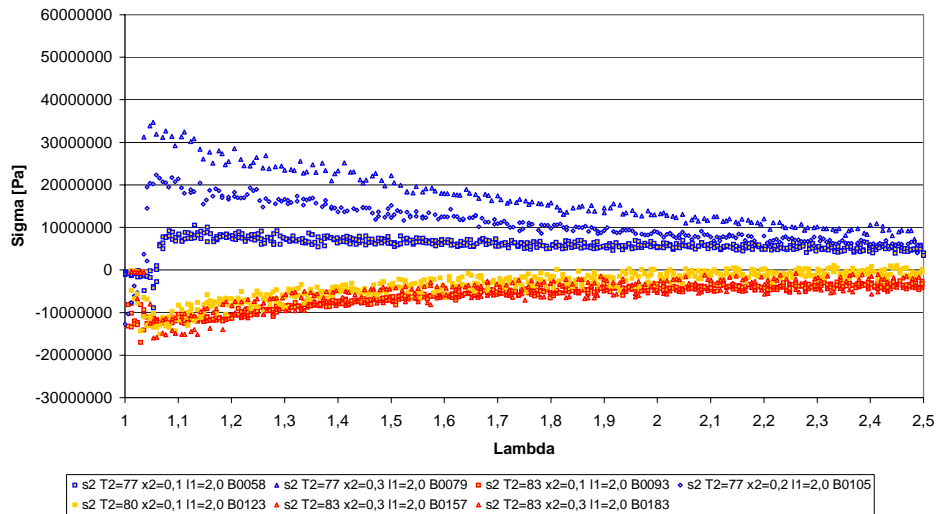
$$\sigma_2 \cdot T_1=80^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,2\%/s \cdot \lambda_1=2,5$$



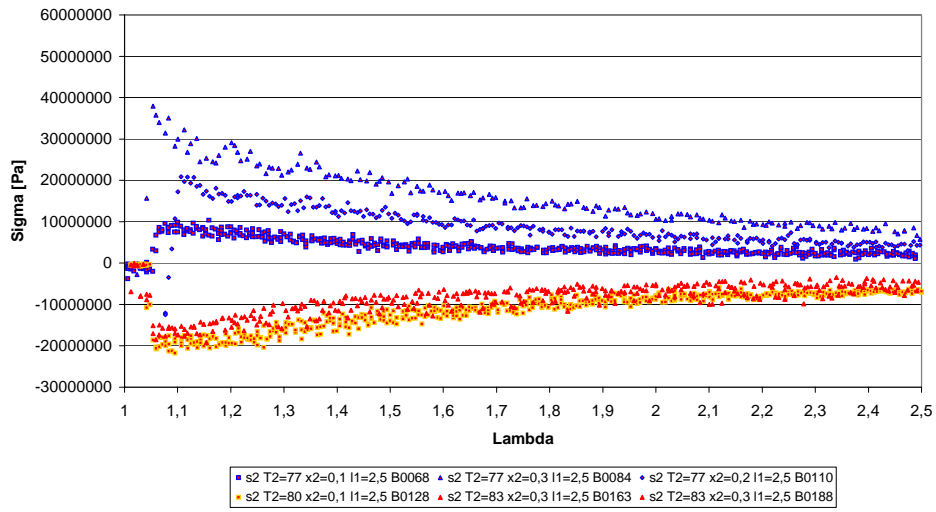
$$\sigma_2 \cdot T_1=83^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,3\%/s \cdot \lambda_1=1,5$$



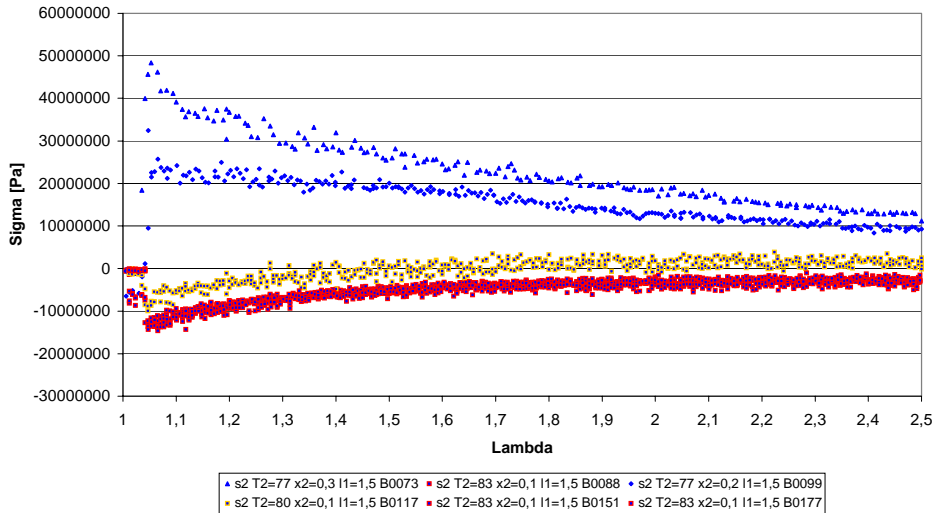
$$\sigma_2 \cdot T_1=83^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,3\%/s \cdot \lambda_1=2,0$$



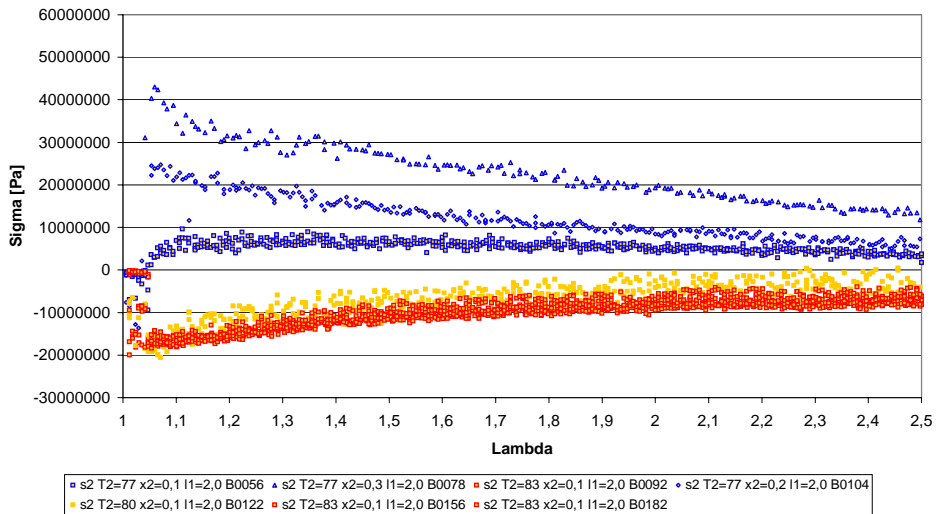
$$\sigma_2 \cdot T_1=83^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,3\%/s \cdot \lambda_1=2,5$$



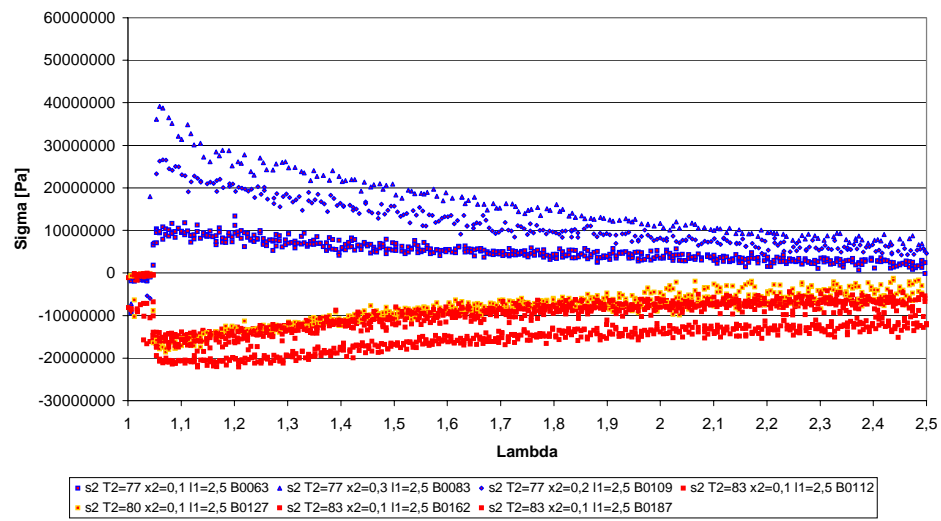
$$\sigma_2 \cdot T_1=83^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,1\%/s \cdot \lambda_1=1,5$$



$$\sigma_2 \cdot T_1=83^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,1\%/s \cdot \lambda_1=2,0$$



$$\sigma_2 \cdot T_1=83^{\circ}\text{C} \cdot x_1=0,1\%/s \cdot \lambda_1=2,5$$



Anhang II: Literaturnachweis

- ¹ Lakowicz J R, „*Principles of Fluorescence Spectroscopy*“ in Plenum Press, New York, 1983
- ² Michl j, Thulstrup E W, „*Spectroscopy with Polarized Light*“, VCH Publishers, New York, 1986
- ³ Bower D I, in „*Structure and Properties of Oriented Polymers*“, Ed. Ward I M, Kapitel 5, Applied Science Ltd., London, 1975
- ⁴ Nobbs J H, Ward I M, in „*Polymer Photophysics*“, Ed. Phillips D, Chapman and Hall, London, 1985
- ⁵ Roe R J, Krigbaum W R, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 9, 2608
- ⁶ Bower D I, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1972, **10**, 2135
- ⁷ Desper C R, Kimura I, *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, 11, 4225
- ⁸ Lapersonne P, Tassin J F, Sergot P, Monnerie L, LeBourvellec G, *Polymer*, 1989, **30**, 1558
- ⁹ Weber K, *Dissertation*, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 1994
- ¹⁰ Kimura I, Kagiya M, Nomura S, Kawai H, *J. Polym. Sci. part A-2*, 1969, **7**, 709-724
- ¹¹ Hennecke M, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, **16**, 443
- ¹² Hennecke M, Fuhrmann J, *Coll. & Polym. Sci.*, 1980, **258**, 219
- ¹³ Nobbs J H, Bower D I, Ward I M, *Polymer*, 1976, **17**, 25
- ¹⁴ Kashiwagi M, Cunningham A, Mannel A J, Ward I M, *Polymer*, 1973, **14**, 11
- ¹⁵ Pineaud F, Jarry J P, Sergot P, Monnerie L, *Polymer*, 1982, **23**, 1575
- ¹⁶ Brown University, Division of Engineering, Providence, Rhode Island, USA
- ¹⁷ Philips D H, Schug J C, *J. Chem Phys.*, 1969, **50**, 3297
- ¹⁸ Takai Y, Mizutani T, Ieda M, *Jap. L. Appl. Phys.*, 1978, **17**, 651
- ¹⁹ Padhye M R, Tamhane P S, *Angew. Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1986, **5**, 181
- ²⁰ Allen N S, McKellar J F, *Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 523
- ²¹ Hennecke M, Fuhrmann J, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, 1986, **5**, 181
- ²² Qian R, Fenglian B, Shangxian C, *Kexue Tongbao*, 1982, **27**, 726
- ²³ Cao T, Magonov S, Qian R, *Polym. Commun.*, 1988, **29**, 43
- ²⁴ Qian R, in *Macromolecules*, Ed. Benoit H, Rempp P, IUPAC Symposium Series, Strasbourg, 1981
- ²⁵ Hennecke M, Kud A, Kurz K, Fuhrmann J, *Colloid & Polym Sci.*, 1987, **256**, 675
- ²⁶ Hemker J W, Frank C W, Thomas D J, *Polymer*, 1988, **29**, 437
- ²⁷ Clauss B, Salem D R, *Polymer*, 1992, **33**, 3193
- ²⁸ Sonnenschein M F, Roland C M, *Polymer*, 1990, **31**, 2023
- ²⁹ Dodge R W, Mattice W L, *J. Polym. Sci Polym Phys. Ed.*, 1993, **31**, 207
- ³⁰ Chen L, Jin X, Du J, Qian R, *Makromol. Chem.*, 1991, **192**, 1399
- ³¹ Itagaki H, Inagaki Y, Kobayashi N, *Polymer*, 1996, 37, **16**, 3553
- ³² Nishijima et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1969
- ³³ Kurz K, *Dissertation*, 1988, Universität Kaiserslautern
- ³⁴ Dulmage W J, Geddes A L, *J. Polym. Sci.*, XXXI, 1958, 499
- ³⁵ Yazdanian M, Ward I M, Brody H, *Polymer*, 1985, **26**, 1779
- ³⁶ Walls D J, Coburn J C, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1992, **30**, 887
- ³⁷ Zachmann H G, *Polym Eng. Sci.*, 1979, **19**, No. 14, 966
- ³⁸ Imai M, Kaji K, Kanaya T, Sakai Y, *Physica B*, 1995, **213&214**, 718
- ³⁹ Blundell D J, Mahendrasingam A et al, *Polymer*, 2000, **41**, 7793
- ⁴⁰ Heffelfinger C J, Burton R L, *J. Polym. Sci.*, 1960, **47**, 289
- ⁴¹ Siesler H W, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, 1992, **53**, 89

- 42 Hinrichsen G, Eberhardt A, Lippe U, *Springer H, Coll. & Polym. Sci*, 1981, **259**, 73
43 Gohil R M, Salem D R, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **47**, 1989
44 Gohil R M, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **48**, 1635
45 Gohil R M, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **48**, 1649
46 Chandran P, Jabarin S, *Adv. Polym. Tech.*, 1993, **12** (2), 119
47 Chandran P, Jabarin S, *Adv. Polym. Tech.*, 1993, **12** (2), 133
48 Chandran P, Jabarin S, *Adv. Polym. Tech.*, 1993, **12** (2), 153
49 Faisant de Champchesnel J B, Bower D I, Ward I M, Tassin J F, Lorentz G, *Polymer*, 1993,
50 **34**, (18), 3763
G'Sell C, Marquez-Lucero A, *Seventh International Conference Deformation, Yield and
Fracture of Polymers*, The Plastics and Rubber Institute, Churchill College, Cambridge, UK,
11-14 April 1988, 11 Hobart Place, London, SW1W OHL
51 Itoyama K, *Jap. Polym. Sci. Tech.*, 1976, **5**, #8, 592
52 Okajima S, Kurihara K, Homma K, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, 1703
53 Uejo H, Hoshino S, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, **14**, 317
54 Adams A M, Buckley C P, Jones D P, *Polymer*, 2000, **41**, 771
55 Göschel U, Deutscher K, Abetz V, *Polymer*, 1996, **37**, 1
56 Faisant de Champchesnel J B, Tassin J F, Monnerie L, Sergot P, Lorentz G, *Polymer*, 1997,
16, 4165
57 Cole K C, Ben Daly H, Sanschagrin B, Nguyen K T, Ajji A, *Polymer*, 1999, **40**, 3505
58 Blundell D J, Oldman R J, Fuller W, Mahendrasingam A, Martin C, MacKerron D H, Har-
vie J L, Riekel C, *Polym. Bull.*, 1999, **42**, 357
59 Hirahata H, Seifert S, Zachmann H G, Yabuki K, *Polymer*, 1996, **37**, 5131
60 Schwarzl FR, „*Polymermechanik*“, Springer-Verlag, Berlin, 1990, Kap. 7&8
61 Samuels R J, *J. Polym. Sci.*, 1972, A-2, **10**, 781
62 Seferis J C, Samuels R J, *J. Polym. Eng. Sci.*, 1979, **19**, 975
63 Ward I M, *Proc. Phys. Soc.*, 1962, **80**, 1176
64 Kausch H H, *Kolloid-Z.*, 1970, **237**, 251
65 Reuss A., *Zeit. Angew. Math. Mech.*, 1929, **9**, 49
66 Voigt W, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928, 410
67 Spathis G, Kontou E, *Polymer*, 1998, **39**, 1, 135
68 Chow T S, Van Laeken A C, *Polymer*, 1991, **32**, 1798
69 Gilbert M, Hybart F J, *Polymer*, 1972, **13**, 327
70 Brünger A, *Dissertation*, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1996
71 Kratky O, *Kolloid-Z.*, 1933, **LXIV**, Heft 2, 213
72 Kuhn W, Grün F, *Kolloid-Z.*, 1942, **101**
73 Hennecke M, *Colloid & Polym. Sci*, 1983, **261**, 106
74 Gaylord R J, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1975, **13**, 337
75 Treloar L R G, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 881

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thorsten Thalmann
geboren	21. April 1971
Geburtsort	Bremerhaven
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulischer Werdegang

1977 – 1981	Fritz-Husmann-Grundschule Bremerhaven
1981 – 1983	Orientierungsstufe der Johann-Gutenberg-Schule Bremerhaven
1983 – 1987	Gymnasium der Johann-Gutenberg-Schule Bremerhaven
1987 - 1990	Gymnasium des SZ Geschwister Scholl Bremerhaven
15. Juni 1999	Abitur

Ausbildung

Oktober 1990	Aufnahme des Chemie-Studiums an der Technischen Universität Clausthal
April 1994	Diplomvorprüfung
Herbst 1996	Diplomhauptprüfungen

Januar - September 1997	Diplomarbeit "Untersuchungen zur molekularen Orientierung von biaxial sequentiell verstrecktem Poly(ethylenterephthalat) mittels optischer Spektroskopie"
Oktober 1996 – September 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. J. Fuhrmann

Oktober 1997	Beginn der Promotion
Oktober 1997 – September 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. J. Fuhrmann
